

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY - Kopenhagen, K. A. HOFMANN - Berlin - Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, G. F. HÜTTIG - Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER - Greifswald, E. JÄNECKE - Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM - Danzig, R. KREMAN - Graz, N. S. KURNAKOW - Leningrad, W. MANCHOT - München, J. MEYER - Breslau, W. NERNST - Berlin, B. NEUMANN - Breslau, I. und W. NODDACK - Freiburg i. Br., FR. PANETH - London, P. PFEIFFER - Bonn, W. PRANDTL - München, E. H. RIESENFELD - Berlin, A. ROSENHEIM - Berlin, O. RUFF - Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ - Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ - Rostock, C. TUBANDT - Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND - Würzburg, L. WÖHLER - Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann** und  
Göttingen

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Ausgegeben am 31. Dezember 1935

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt  
Seite

HERMANN LUX-Karlsruhe: Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Zink. Mit 5 Figuren im Text. (22. November 1935.) . . . . .	1
HERMANN LUX-Karlsruhe: Zwei neue Formen des Quecksilber-Schwimmerventils für Hochvakuumarbeiten. Mit 2 Figuren im Text. (22. November 1935.) . . . . .	21
W. KROLL-Luxemburg: Das duktile Chrom. Mit 7 Figuren im Text. (20. November 1935.) . . . . .	23
O. SCHMITZ-DUMONT-Bonn: Über die Hydratation von Ionen. Mit 1 Figur im Text. (19. November 1935.) . . . . .	33
RAGNAR LYDÉN-Helsingfors: Über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. II. Die Autokatalyse im Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat und der Einfluß der Bromide als Lösungskomponenten. Mit 2 Figuren im Text. (14. November 1935.) . . . . .	46
H. GINSBERG-Lautawerk: Zur Kolorimetrie des Titans. IV. (Ein Beitrag zur allgemeinen Methodik der Kolorimetrie.) Mit 3 Figuren im Text. (19. November 1935.) . . . . .	57
FRITZ EBERT und HELMUT FLASCH-Breslau: Neue Anschauungen über niedere Wolframoxyde. Mit 5 Figuren im Text. (29. November 1935.)	65
G. TAMMANN und W. BOEHME-Göttingen: Zur Korrosionsgeschwindigkeit des Duraluminiums. Mit 5 Figuren im Text. (20. November 1935.)	82
G. TAMMANN und W. BOEHME-Göttingen: Die Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen in einem Temperaturgefalle. Mit 3 Figuren im Text. (20. November 1935.) . . . . .	87
G. TAMMANN-Göttingen: Die Löslichkeit von Metallen in den Kristallen der Halogenide. Mit 1 Figur im Text. (20. November 1935.) . . . . .	92

### Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

G. LEVI: Über das gelbe Kupfer-I-oxyd. (7. Dezember 1935.)  
F. HALLA: Notiz über das Doppelsalz  $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . (7. Dezember 1935.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

---

## PROSPEKTE

betr. wissenschaftliche Apparate und Instrumente, Maschinen, Hilfsmaterialien, säurefestes Steinzeug, Roh- und Hilfsstoffe usw. für die chemische Industrie, die wissenschaftlichen und Lehr-Institute, öffentliche, Industrie- und private Laboratorien  
**finden aufmerksamste Beachtung**

Anfragen nach der Versandgebühr und den sonstigen Bedingungen unter Befügung eines Musterexemplares an den Verlag erbeten.

---

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 226, Heft 1

31. Dezember 1935

## Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Zink

Von HERMANN LUX

Mit 5 Figuren im Text

### I. Zink als Zellbestandteil

In allen Tieren und Pflanzen trifft man immer Schwermetalle in kleiner Menge an. Manche finden sich zufällig, andere nur in Spuren, einige sind zum Leben notwendig. Zu diesen gehören Eisen, Zink, Kupfer, Mangan. Der Menge nach stehen Eisen und Zink an erster Stelle; Kupfer und Mangan folgen in weitem Abstand. Der menschliche Körper enthält im Durchschnitt 2,2 g Zink und 2,8 g Eisen.

Über die physiologischen Aufgaben von Eisen und Kupfer sind wir hinreichend unterrichtet. Kupfer findet sich im Hämocyanin, dem Blutfarbstoff einiger Wirbelloser. Im Organismus der Säugetiere wirkt Kupfer beim Aufbau des Hämoglobins mit, das Eisen als wesentlichen Bestandteil enthält. Eisen hat darüber hinaus als Baustein des WARBURG'schen Atmungsferments eine wichtige Aufgabe.

Über die Art der physiologischen Wirksamkeit des Zinks ist nichts bekannt.

Nach neueren Untersuchungen schwankt der Zinkgehalt des Säugetiermuskels nur wenig<sup>1)</sup>; in der Leber finden sich dagegen verschiedene große Mengen. Es steht fest, daß gewisse Mikroorganismen Zink zum Leben notwendig brauchen<sup>2)</sup>. Entsprechende Versuche mit höheren Tieren führten lange Zeit zu keinem eindeutigen Ergebnis, da es nicht gelang, zinkfreie, im übrigen vollwertige Nahrung zu beschaffen. Erst kürzlich ist es geglückt<sup>3)</sup>, durch zinkarmes Futter an Ratten starke Wachstumshemmungen hervorzurufen, die nach Zulage von Zink verschwanden. Dadurch ist einwandfrei erwiesen, daß Zink auch bei Säugetieren zu den lebensnotwendigen Elementen gehört. Auch das stete Vorkommen von Zink in Eidotter und Milch

<sup>1)</sup> R. E. LUTZ, Journ. Ind. Hygiene 8 (1926), 177.

<sup>2)</sup> H. BORTELS, Biochem. Ztschr. 182 (1927), 301.

<sup>3)</sup> F. E. STIRN, C. A. ELVEHJEM u. E. B. HART, Journ. of Biol. Chem. 109 (1935), 347.

weist auf seine physiologische Unentbehrlichkeit hin<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>). Sehr beträchtliche Mengen sind im Schlangengift in höchst wirksamer Form enthalten<sup>3)</sup>.

Die Aufzählung dieser wenigen Feststellungen mag hier genügen, um so mehr als die übergroße Mehrzahl der im Schrifttum zerstreuten weiteren Angaben einer gewissenhaften Nachprüfung schwerlich standhalten wird. Vermutungen, welche man über die Rolle des Zinks im normalen und pathologischen Zellgeschehen, z. B. beim Carcinom aufgestellt hat, entbehren noch jeder sicheren Grundlage. Es steht bisher nur fest, daß Zink ein unentbehrlicher Bestandteil der lebenden Zelle ist<sup>4)</sup>.

## 2. Schwierigkeit der Zinkbestimmung in biologischen Stoffen

Es fällt auf, daß man noch kaum einen Anhaltspunkt dafür hat, welche Aufgabe dem Zink im Zellgeschehen zukommt. Obwohl viel Mühe aufgewendet wurde, ist das vorliegende Tatsachenmaterial wenig aufschlußreich und zum Teil recht widersprüchsvoll. Die Ursache dafür liegt in den ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die einer zuverlässigen und genauen Bestimmung kleinster Zinkmengen in biologischem Stoff entgegenstehen. Es erscheint dem Analytiker begreiflich, daß Näheres über die Art der physiologischen Wirksamkeit des Zinks noch nicht in Erfahrung zu bringen war. Andere Schwermetalle wie Eisen, Kupfer, Mangan zeichnen sich durch äußerst charakteristische Reaktionen von hoher Empfindlichkeit aus. Das besondere Merkmal des Zinks ist der Mangel an wirklich eindeutigen, ungestörten und empfindlichen Reaktionen. Die analytische Erfassung kleinster Mengen wird dadurch besonders erschwert. Nur wenige Niederschläge des Zinks sind einigermaßen schwer löslich; seine Salze sind farblos. Eine glatte Trennung von den in Frage kommenden Begleitelementen gelingt nicht. Die elektrolytische Abscheidung glückt nur mit Hilfe der Überspannung des Wasserstoffs. Sie setzt die Abwesenheit anderer Metalle voraus.

Die in Stoffen biologischer Herkunft vorkommenden Zinkmengen sind indes verhältnismäßig groß. R. E. LUTZ fand durchschnittlich im Muskel der Albinoratte 13,6 mg, im Blut 6,7 mg Zink je Kilogramm frischer Substanz<sup>5)</sup>. Diese Mengen reichen aus, um die üb-

<sup>1)</sup> E. ROST u. A. WEITZEL, Arb. Reichs-Gesundheitsamt 51 (1919), 494.

<sup>2)</sup> V. BIRCKNER, Journ. of Biol. Chem. 38 (1919), 191.

<sup>3)</sup> C. DELEZENNE, Ann. Inst. Pasteur 33 (1919), 68.

<sup>4)</sup> K. R. DRINKER u. E. S. COLLIER, Journ. Ind. Hygiene 8 (1926), 257.

<sup>5)</sup> Vgl. Anmerkung 1, S. 1.

lichen Analysenverfahren anwenden zu können, falls nur genügend Ausgangsstoff zur Verfügung steht. Die Analyse erfordert sorgfältigste Abtrennung des Zinks, insbesondere von Phosphorsäure, Calcium, Eisen, Kupfer, die nur durch mühsame und langwierige Operationen zu erreichen ist. G. BERTRAND und Mitarbeiter<sup>1)</sup>, sowie E. ROST und A. WEITZEL<sup>2)</sup> haben in neuerer Zeit zahlreiche Analysen mit Substanzmengen von 1 kg und mehr ausgeführt, um sichere Durchschnittswerte zu erhalten. Eine Bearbeitung der sich ergebenden weiteren Fragen setzt aber die Möglichkeit voraus, Organe auch bei kleineren Versuchstieren, Blutproben, Fermentlösungen und dergleichen zu untersuchen. Ist 1 g bzw. 1 cm<sup>3</sup> Substanz verfügbar, so darf man bei der Analyse zwischen 0,1 und 50 γ<sup>3)</sup> Zink erwarten<sup>4)</sup>. Damit erwächst die Aufgabe, Zinkmengen dieser Größenordnung von Eisen, Kupfer, Mangan, Silicium, Aluminium usw. und von weit größeren Mengen Phosphorsäure, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium quantitativ abzutrennen und zu bestimmen.

### 3. Makroverfahren

Die analytischen Makroverfahren, mit denen man sich vielfach begnügte, sind bis zu Mengen von 0,3 mg Zink herab anzuwenden. Die Bestimmung geschieht in der Regel durch Wägung des Zinks als Oxyd oder Sulfat. Die organische Substanz wird durch vorsichtiges Erhitzen auf Dunkelrotglut oder durch Behandeln mit Schwefelsäure-Salpetersäure zerstört. Nach Abfiltrieren von unlöslichem Siliciumdioxyd und Calciumsulfat fällt man Kupfer in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz von Acetat trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von Phosphaten, welche Zink einschließen. Die Abtrennung von Zink in der üblichen Weise durch Fällung als Sulfid in essigsaurer Lösung ist daher nicht ohne weiteres möglich. Diese Schwierigkeit lässt sich auf verschiedenen Wegen umgehen.

A. WEITZEL<sup>5)</sup> fällt Zink in mineralsaurer Lösung mit Kalium-EisenII-cyanid, zerstört den Komplex durch Abrauchen mit Schwefelsäure und trennt dann Eisen von Zink mit Hilfe von Ammoniak; öftere Wiederholung der

<sup>1)</sup> G. BERTRAND u. M. ANDREITCHEVA, Compt. rend. 197 (1933), 1374 und vorhergehende Arbeiten.

<sup>2)</sup> E. ROST u. A. WEITZEL, l. c. S. 2.

<sup>3)</sup> 1 γ = 10<sup>-3</sup> mg.

<sup>4)</sup> Vergleichsweise sollen in 1 g Zellsubstanz nur etwa 0,03 γ Atmungsfermenteisen enthalten sein.

<sup>5)</sup> A. WEITZEL, Arb. Reichs-Gesundheitsamt 51 (1919), 476.

Trennung ist notwendig. L. T. FAIRHALL<sup>1)</sup> empfiehlt, Eisen und Kupfer unmittelbar in salzsaurer Lösung mit Kupferron zu fällen. Der Überschuß des Fällungsmittels wird hinterher mit Schwefel-Salpetersäure zerstört. G. BERTRAND und M. JAVILLIER<sup>2)</sup> schlagen Eisen und die Hauptmenge der Phosphorsäure durch Zusatz von Kalkmilch und Ammoniak nieder. Nach Wiederholen der Fällung befindet sich alles Zink in Lösung. Es fällt beim Wegkochen von Ammoniak als Calcium-Zinkat aus. L. VAN ITALLIE und J. J. VAN ECK<sup>3)</sup> fällen alle Phosphorsäure durch EisenIII-Ion, dessen Überschuß sie dann als basisches Acetat wieder entfernen. Bei einem zweiten Verfahren begnügt sich A. WEITZEL<sup>4)</sup> damit, die Lösung erst alkalisch, dann essigsauer zu machen und die ungelöst bleibenden Phosphate abzufiltrieren. Da sie noch Zink enthalten, werden sie gelöst und wiedergefällt, bis sie sich als zinkfrei erweisen.

Wenn die Lösung nach einem dieser Verfahren von Eisen oder Phosphorsäure befreit ist, kann die Fällung des Zinksulfids folgen. Sie wird meist zwei- bis dreimal wiederholt, bis das Sulfid rein genug ist, um in Zinkoxyd oder -sulfat übergeführt zu werden. A. WEITZEL, wohl der gründlichste Bearbeiter des Gebietes, bezeichnete es als unvermeidbaren Analysenfehler, daß sein Zinkoxyd häufig noch einige Prozente Eisen und Phosphorsäure enthielt.

An Stelle der Wägung kann man sich auch der Titration des Zinks mit Kalium-EisenII-Cyanidlösung, der Bestimmung des Stickstoffs im Zink-Eisen(II)-Cyanidniederschlag oder ähnlicher Verfahren bedienen.

#### 4. Mikroverfahren

Die Abtrennung des Zinks von den übrigen Elementen geschieht auch bei sehr kleinen Mengen auf einem der angegebenen Wege. Bei stark verdünnten Lösungen pflegt man einige Milligramm Kupfer als „Spurenfänger“ zuzugeben, um alles Zink zu erfassen.

Bei Gegenwart von Kupfer gelingt es nach L. T. FAIRHALL und J. R. RICHARDSON<sup>5)</sup>, durch sehr genaues Einstellen von  $pH = 3$  mit Hilfe eines Indikatorgemisches kleine Mengen Zink durch Schwefelwasserstoff bei einer Wasserstoffionenkonzentration quantitativ zu fällen, bei der Eisen und Phosphorsäure noch nicht stören. Nach Durchführung der Trennungen entfernt man Kupfer wieder durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung und dampft das Filtrat, das nur noch Zink enthalten soll, auf ein kleines Volum ein.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Zink kann man sich des nephelometrischen Vergleiches der Trübungen bedienen, welche Kalium-EisenII-Cyanid oder Ammoniumsulfid in verdünnten Zinklösungen erzeugen. Im letzten Fall kann die Anwesenheit von Zink leicht durch ausgeschiedenen Schwefel vor-

<sup>1)</sup> L. T. FAIRHALL, Journ. Ind. Hygiene 8 (1926), 165.

<sup>2)</sup> G. BERTRAND u. M. JAVILLIER, Bull. Soc. chim. [4] 3 (1908), 114.

<sup>3)</sup> L. VAN ITALLIE u. J. J. VAN ECK, Arch. Pharmaz. 251 (1913), 50.

<sup>4)</sup> A. WEITZEL, *l. c.*, S. 3.

<sup>5)</sup> L. T. FAIRHALL u. J. R. RICHARDSON, Journ. Am. chem. Soc. 52 (1930), 938.

getäuscht werden. Das erste Verfahren<sup>1)</sup> setzt die sichere Abwesenheit aller durch Kalium-EisenII-Cyanid fällbaren Stoffe voraus<sup>2)</sup>. L. T. FAIRHALL und J. R. RICHARDSON<sup>3)</sup> fanden, daß die Stärke der Trübung weitgehend von der Salzkonzentration, der Zeit und vom pH der Lösung abhängt. Sie legten die Bedingungen fest, bei deren genauer Einhaltung brauchbare Zahlen erhalten werden. Sie konnten Zinkmengen von 0,5—1,4 mg in 100 cm<sup>3</sup> Blut auf  $\pm 0,06$  mg genau bestimmen. Das Verfahren ist nicht sehr genau, führt aber rasch zum Ergebnis.

Die bisher beschriebenen Verfahren sind in der Praxis, etwa bei der Untersuchung von Vergiftungen, sehr nützlich. Sie genügen aber den Anforderungen an Empfindlichkeit und Genauigkeit nicht, die gestellt werden müssen, wenn die Frage nach der physiologischen Bedeutung des Zinks mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet werden soll.

Diese Erkenntnis veranlaßte R. E. LUTZ<sup>4)</sup> nach empfindlicheren, quantitativ verwertbaren Reaktionen zu suchen. Die im Schrifttum angegebenen zahlreichen Reaktionen mit organischen Farbstoffen erwiesen sich als zu vieldeutig oder zu quantitativen Bestimmungen ungeeignet. R. E. LUTZ gründete sein Verfahren auf die Fluoreszenz, welche allein alkoholische Zinklösungen nach Zusatz von Urobilin im ultravioletten Licht zeigen. Die Reaktion ist so empfindlich, daß es gelingt, noch 1 γ Zink nachzuweisen. Leider hat das schöne Verfahren einen ernstlichen Nachteil. Die Fluoreszenz wird nämlich schon durch kleine Mengen anderer Metalle wie Kupfer, Eisen, Nickel, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, durch Spuren von Aldehyd im Alkohol oder andere Verunreinigungen ausgelöscht.

Zur Abtrennung des Zinks von allen anderen Metallen benutzte R. E. LUTZ das von A. WEITZEL angegebene<sup>5)</sup> zweite Verfahren, wobei Kupfer als Spurenfänger diente. Bereits bei größeren Mengen führt die Trennung, wie A. WEITZEL angibt, nur bei Wiederholung zum Ziel; bei sehr kleinen Mengen gestaltet sie sich äußerst heikel. An Vorkehrungen, die bei der Bestimmung kleiner Zinkmengen zu treffen sind, seien hier angeführt: Die zu Geräten verwendete Glassorte muß völlig frei von Zink sein<sup>6)</sup>, alle Reagenzien sind besonders zu reinigen, Papierfilter sind zu meiden oder ihr Zinkgehalt<sup>7)</sup> zu berücksichtigen. R. E. LUTZ setzte bekannte Zinkmengen von 200 bis herab zu 20 γ biologischen Stoffen zu. Seine Ergebnisse zeigen namentlich bei den kleineren Mengen Abweichungen von  $\pm 25\%$ . Im Hinblick auf den vorangehenden, heiklen Trennungsgang ist diese Übereinstimmung als über Erwarten gut zu bezeichnen.

An dieser Stelle muß noch einer anderen Mikromethode, nämlich der quantitativen Spektralanalyse gedacht werden. Sie ist bei vielen Metallen zur quanti-

<sup>1)</sup> V. BIRKNER, I. c., S. 2.

<sup>2)</sup> G. BERTRAND u. B. BENZON (Bull. Soc. chim. [4] 45 (1929), 168) bezeichnen die Werte BIRCKNER's als offensichtlich zu hoch.

<sup>3)</sup> Vgl. Anmerkung 5, S. 4.

<sup>4)</sup> R. E. LUTZ, Journ. Ind. Hygiene 7 (1925), 273.

<sup>5)</sup> A. WEITZEL, I. c., S. 3.

<sup>6)</sup> Jenaer Geräteglas enthielt früher bis zu 7,6% ZnO [A. VITA, Stahl u. Eisen 32 (1912), 1532].

<sup>7)</sup> R. E. LUTZ fand z. B. 6 γ Zink je 9 cm-Filter.

tativen Bestimmung kleiner Mengen mit Erfolg herangezogen worden. Der Hauptvorteil ihrer Anwendung liegt in der Möglichkeit, auf Trennungen irgendwelcher Art grundsätzlich zu verzichten, ihr Nachteil in der recht mäßigen Genauigkeit, die bei komplex zusammengesetzten Mischungen zu erreichen ist. Dazu kommt gerade beim Zink die sehr geringe Empfindlichkeit und die ungünstige Lage der Linien, deren Intensität stark durch die Gegenwart anderer Elemente beeinflußt wird.

H. THURNWALD<sup>1)</sup> konnte den Gehalt reiner Zinklösungen bis zu Konzentrationen von  $0,1 \text{ mg/cm}^3$  herab auf etwa 25% genau bestimmen. Bei der Analyse biologischer Stoffe zogen es H. THURNWALD und F. HAUROWITZ<sup>2)</sup> vor, Zink zunächst auf nassem Wege von der Hauptmenge der Salze zu trennen. Sie versuchten, seine Menge aus der Absolutintensität der Linien nach HARTLEY-DE GRAMONT zu bestimmen, mußten sich aber mit einer Abschätzung der Größenordnung begnügen. Es ist ungewiß, ob das von W. GERLACH neuerdings angegebene Verfahren eine genauere Bestimmung ermöglicht.

### 5. Grundlagen des neuen Verfahrens

Alle Verfahren, die bisher zur quantitativen Bestimmung kleiner Zinkmengen benutzt worden sind, erfordern die restlose Abtrennung einer Reihe störender oder die Reaktion vortäuschender Stoffe. Der Aufgabe, die Bestimmung an sich durchzuführen, steht die bei kleinsten Mengen fast unerfüllbare Forderung gegenüber, noch kleinere Mengen anderer Elemente zu entfernen. Mühselige, unsichere, oft mehrfach wiederholte Trennungen gehen der Bestimmung dann voran. Auf dem Gelingen der Trennung beruht allein die Sicherheit der Ergebnisse.

Die Schärfe aller Trennungen auf nassem Wege wird durch die unvermeidlichen Erscheinungen der Adsorption beeinträchtigt. Diese treten um so mehr in den Vordergrund, je kleiner die Menge des gesuchten Elementes ist. Trennungsoperationen dürfen bei der Bestimmung kleiner Mengen nur Anwendung finden, wenn die Adsorption die Erfassung des Elementes begünstigt. Fällungen, bei denen das gesuchte Element in der Lösung verbleiben soll, sind zu meiden.

Auch die reinsten Reagenzien enthalten das gesuchte Element fast immer in Mengen, die nicht zu vernachlässigen sind. Häufig erweist sich eine Reinigung als praktisch unmöglich. Der Gebrauch von Reagenzien ist deshalb auf das Äußerste zu beschränken. Mehrfache, umständliche Trennungen auf nassem Wege verbieten sich dadurch von selbst.

<sup>1)</sup> H. THURNWALD, Z. analyt. Chem. 76 (1929), 335.

<sup>2)</sup> H. THURNWALD u. F. HAUROWITZ, Z. physiol. Chem. 181 (1929), 176.

Bei der quantitativen Bestimmung kleinster Mengen kann die Sicherheit der Trennung und die Empfindlichkeit eines Verfahrens gar nicht groß genug sein, wenn wirklich zuverlässige Ergebnisse erzielt werden sollen. Ein derartiges Bestimmungsverfahren muß sich von vornherein auf den Grundeigenschaften eines Elementes aufbauen, durch die es sich von allen anderen unterscheidet.

Zink zeichnet sich zusammen mit Cadmium und Quecksilber vor allen anderen Metallen dadurch aus, daß bei der Reduktion des Oxydes leicht flüchtiges Metall entsteht. Von dieser Eigenschaft macht man bei der technischen Gewinnung aller drei Metalle Gebrauch. Damit ist die Möglichkeit einer sicheren Trennung dieser drei Metalle von allen in Aschen biologischer Herkunft enthaltenen Elementen gegeben. Quecksilber läßt sich leicht von Zink trennen. Quecksilberoxyd verflüchtigt sich schon weit unterhalb Rotglut, Zinkoxyd verdampft erst bei sehr hohen Temperaturen.

Der Gang der Trennung ist damit in großen Zügen festgelegt. Die Fällung des Zinks erfolgt durch Schwefelwasserstoff zusammen mit Schwefel als Spurenfänger. Der Niederschlag, der alles Zink als Sulfid, daneben andere Metalle, Phosphate, Schwefel, Kieselsäure u. dgl. enthält, wird in einem Röhrchen gesammelt und durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt; dabei verflüchtigt sich etwa vorhandenes Quecksilber<sup>1)</sup>. Durch Überleiten von reinem Wasserstoff läßt sich das Oxyd glatt zu metallischem Zink reduzieren; dieses destilliert quantitativ ab; alle anderen Metalle bleiben zurück.

#### 6. Vorbereitung der Reduktion

Bevor auf experimentelle Einzelheiten, die sich in der Arbeitsvorschrift finden, eingegangen werden kann, müssen einige Eigentümlichkeiten des Verfahrens erläutert werden. Die Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff pflegt oft in essigsaurer Lösung vorgenommen zu werden. Dies empfiehlt sich hier nicht. Zinkacetat und auch Zinkchlorid sind nämlich ziemlich flüchtig.

Wäscht man das bei Gegenwart von viel Acetat oder Chlorid gefällte Sulfid nicht oder kaum aus, so verflüchtigen sich später beim Erhitzen des Niederschlages nachweisbare Mengen Zink. Auch „gründliches Auswaschen“ vermag große Mengen Chlor- oder Acetation nicht restlos zu beseitigen. Die Fällung geschieht daher in der Lösung des Nitrats oder Sulfats, wie man sie nach Veraschen der organischen Substanz ohnedies erhält.

J. N. FRERS<sup>2)</sup> hat die Fällung des Zinks als Sulfid genau untersucht. Sie ist unterhalb  $p_{\text{H}} = 2$  nicht mehr quantitativ, oberhalb  $p_{\text{H}} = 3$  fällt der Nieder-

<sup>1)</sup> A. STOCK u. H. LUX, Z. angew. Chemie **44** (1931), 200.

<sup>2)</sup> J. N. FRERS, Z. analyt. Chem. **95** (1933), 1.

schlag in schleimiger, schlecht filtrierbarer Form. Auf die Beschaffenheit des Niederschlages braucht bei der Fällung sehr kleiner Mengen aber keine Rücksicht genommen zu werden, wenn nur seine Löslichkeit gering genug ist. Das Löslichkeitsprodukt von Zinksulfid soll  $8,0 \cdot 10^{-26}$  (Mol/Liter) bei  $18^\circ$  betragen. Eine an Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von  $\text{pH} = 3$  würde danach nur  $0,2 \cdot 10^{-3} \gamma$  Zink/cm<sup>3</sup> gelöst enthalten, falls sich Gleichgewicht eingestellt hat. Bei der Fällung kommt es jedoch zu ausgeprägten Übersättigungserscheinungen, die durch Zusatz von Filterstoff, starkes Schütteln, Aussalzen mit Ammoniumsulfat oder gleichzeitige Fällung anderer Niederschläge aufgehoben werden können. Wasserstoffion verzögert stark die Einstellung des Gleichgewichtes.

Die Fällung geschieht daher besser bei mehr alkalischer Reaktion, deren Bestehen in einfachster Weise durch Gegenwart von festem Calciumcarbonat gesichert wird<sup>1)</sup>. Calciumcarbonat ist noch aus anderen, später zu erörternden Gründen von Nutzen. Als Spurenfänger dient Schwefel, den man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd entstehen läßt. Um den Sulfidniederschlag in Oxyd überführen und dieses der Reduktion im Wasserstoffstrom unterwerfen zu können, muß er quantitativ in einem Filterrörchen gesammelt werden. Diese Operation wäre mit Zinksulfid allein, dessen Menge Bruchteile eines  $\gamma$  betragen kann, nicht durchführbar. Sie gestaltet sich einfach, wenn man den als Spurenfänger dienenden Schwefel sich auf feingeschlammtem Asbest niederschlagen läßt. Dadurch entsteht eine leicht quantitativ aufzunehmende und zu filtrierende Masse. Asbest beschleunigt nicht nur wesentlich die Filtration, er bewirkt vor allem eine für die weiteren Maßnahmen vorteilhafte feine Verteilung des Niederschlages.

Schwefel läßt sich mit Leichtigkeit wieder entfernen, indem man das Rörchen unter Durchsaugen von Luft gelinde erhitzt. Bei  $270^\circ$  destilliert der Schwefel rasch ab, ohne sich zu entzünden.

Die Umwandlung des Zinksulfids in Oxyd geht dank der feinen Verteilung so rasch vonstatten, daß es genügt, wenige Minuten im Luftstrom auf  $650-700^\circ$  zu erhitzen. Auch Zinksulfat zersetzt sich bei dieser Temperatur; organische Verunreinigungen werden entfernt; etwa anwesende Spuren von Quecksilberoxyd gehen weg. Der Dissoziationsdruck des Quecksilberoxyds erreicht schon bei  $450^\circ$  eine Atmosphäre; Verflüchtigung von Zinkoxyd läßt sich erst oberhalb  $1300^\circ$  nachweisen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> J. JOHNSTON u. E. D. WILLIAMSON, Journ. Am. chem. Soc. **38** (1916), 975.

<sup>2)</sup> Dr. FEISER, Metall u. Erz **26** (1929), 269.

## 7. Reduktion zu Metall

Nachdem alles Zink in Oxyd übergeführt ist, wird es der Reduktion unterworfen. Man bringt dazu das Filtrierröhrchen samt Inhalt in ein etwas weiteres Rohr aus Supremaxglas, das in eine Kapillare ausläuft. Erhitzt man im Wasserstoffstrom, so destilliert metallisches Zink ab und schlägt sich in der Kapillare nieder. Diese Art der Trennung läßt sich mit nahezu beliebig kleinen Mengen ebensogut durchführen wie mit größeren.

Bei der Reduktion des Zinkoxyds durch Wasserstoff besteht das Gleichgewicht



Es verschiebt sich mit steigender Temperatur nach rechts. Die folgende Zusammenstellung ist nach Angaben von CH. G. MAIER und O. C. RALSTON berechnet<sup>1)</sup>. Sie gilt für einen Gesamtdruck von 760 mm Hg.

Temperatur in °C	Gleichgewichtsdruck von Zn oder H <sub>2</sub> O	Sättigungsdruck von Zn <sup>2)</sup>
400	0,013 mm Hg	0,068 mm Hg
500	0,18 " "	1,3 " "
600	1,4 " "	11,2 " "
800	23 " "	235 " "

Wie die Zusammenstellung zeigt, erfordert die Reduktion möglichst trockenen Wasserstoff. Der Gleichgewichtsdruck des Zinks ist bei allen Temperaturen geringer als sein Dampfdruck, so daß sich im Reaktionsraum niemals festes oder flüssiges Zink<sup>3)</sup> abscheiden kann.

Die Reduktion des Zinkoxydes setzt bei 450° merklich ein; sie geht bei 500° noch langsam, bei 550° flott vorstatten; im Gang der Analyse erfolgt sie bei langsam steigender Temperatur. Es empfiehlt sich nicht, gleich zu Beginn bei möglichst hoher Temperatur zu reduzieren. Einerseits setzt hohes Erhitzen die Reaktionsfähigkeit des Zinkoxyds herab, so daß die Reduktion der letzten Anteile lange Zeit beanspruchen würde. Der wichtigere Grund ist aber der folgende. Stellt sich das Gleichgewicht bei höherer Temperatur ein, erreichen also die Partialdrucke von Zink und Wasser im Reaktionsraum erhebliche Werte, so findet am Ende des Ofens bei der Abkühlung des Gases teilweise Rückreaktion unter Bildung von Zinkoxyd statt. Die Reduktion muß daher so geleitet werden, daß der Partialdruck des Zinks stets gering bleibt. Dies läßt sich leicht erreichen, wenn man die Temperatur nur in dem Maße steigert, wie die Reduktion fort-

<sup>1)</sup> CH. G. MAIER u. O. C. RALSTON, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 51 (1927), 339.

<sup>2)</sup> CH. G. MAIER, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 356.

<sup>3)</sup> Schmelzpunkt 419,4°.

schreitet. 95% des Zinks erscheinen in der Kapillare am Ende des Ofens zwischen 550° und 650°. Dieser Temperaturbereich ist daher langsam zu durchschreiten. Bei höherem Erhitzen bis 800° erscheinen nur noch wenige Prozent. Man erhält in dieser Weise das Zink völlig frei von Oxyd, meist in schön kristallisierter Form.

### 8. Analyse biologischer Stoffe

Die Veraschung der organischen Substanz geschieht meist auf trockenem Wege. Sie ist dem nassen Aufschluß vorzuziehen, weil sie keiner Reagenzien bedarf.

Bei der trockenen Veraschung muß aber die Möglichkeit von Verlusten in Betracht gezogen werden. Zinkchlorid und Zinkacetat, allein erhitzt, verflüchtigen sich merklich auch bei Zutritt von feuchter Luft. Im Gemisch mit organischer Substanz treten aber, wie PH. K. THOMPSON<sup>1)</sup> feststellte, Verluste nicht ein, wenn man langsam unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 550° verascht. Er konnte Zinkmengen von einigen Milligramm, die er biologischen Stoffen zugesetzt hatte, quantitativ wiederfinden. Es wurde aber noch nicht versucht, das flüchtige Zink selbst zu erfassen. Eine nochmalige, genauere Prüfung ist mit Rücksicht auf die Bestimmung kleinster Mengen erforderlich.

Alle Stoffe biologischer Herkunft enthalten außer Zink stets noch kleine Mengen anderer Schwermetalle, vor allem Eisen und Kupfer. Diese Elemente könnten bei der Reduktion Zink lösen. Dies geschieht weniger leicht, wenn man die Reduktion in der schon beschriebenen Weise so leitet, daß das Zink im Reaktionsraum keinen nennenswerten Partialdruck erreicht. Die Hauptmenge des metallischen Zinks entsteht dazu bei niederer Temperatur, so daß die Auflösung langsam verläuft. Der Dampfdruck des Zinks kann in fester Lösung geringer sein, als dem RAOULT'schen Gesetz entspricht. Eine Legierung von Kupfer mit 10% Zink hat bei 800° statt 21 mm nur etwa 7 mm Dampfdruck<sup>2)</sup>. Kleine Mengen eines Stoffes verflüchtigen sich aber schon rasch, sobald sein Dampfdruck wenige zehntel Millimeter erreicht. Im Laufe der Analyse setzt man das Überleiten von Wasserstoff bei 800° so lange fort, bis keine nachweisbaren Mengen Zink mehr erscheinen; selbst Mengen von 0,01 γ sind als Beschlag noch zu erkennen. Als ich Messingproben im Wasserstoffstrom auf 800° erhitzte, gaben zwar kompakte Stücke von 1 mm Größe in 30 Minuten wenig, sehr dünnwandige Späne dagegen fast alles Zink ab. Bei der Analyse biologischer Stoffe sind Eisen und Kupfer unsichtbar fein auf Asbest und Calciumoxyd verteilt. Man darf annehmen, daß sie praktisch frei von Zink sind, wenn der Wasserstoffstrom bei 800° keine nachweisbaren Mengen Zink mehr mitführt. Die Gesamtmenge des Kupfers erreicht im Durchschnitt ohnedies nur 10% von der des Zinks. Eisen scheint Zink weniger leicht festzuhalten. Es kann in mehrfachem Überschuß bei der Analyse zugegen sein, ohne daß Verluste auftreten.

Unerwartete Störungen verursachte die Phosphorsäure, welche in großen Mengen in vielen biologischen Stoffen enthalten ist. Vor-

<sup>1)</sup> PH. K. THOMPSON, Journ. Ind. Hygiene 7 (1925), 358.

<sup>2)</sup> K. JELLINEK u. G. A. ROSNER, Z. phys. Chem. (A) 152 (1931), 67.

versuche hatten nämlich ergeben, daß aus tertiären Phosphaten von Calcium, Eisen, Aluminium mit Wasserstoff bei 800° kein elementarer Phosphor entsteht. Bei den ersten Probeanalysen biologischer Stoffe entstand nichtsdestoweniger weißer bzw. roter Phosphor, der das Zinkdestillat verunreinigte. Er konnte nur schwerlöslichen Hydrophosphaten entstammen, die sich bei der Fällung des Zinksulfids bei  $p_H = 5$  mit ausgeschieden hatten. Ein Versuch bestätigte die Vermutung. Als ich Diammoniumhydrophosphat im Wasserstoffstrom langsam erhitzte, entstand bei 500° Phosphor in Spuren, bei 600° in reichlichen Mengen. Störungen durch Reduktion von Phosphaten blieben aus, als die Fällung des Zinksulfids bei Gegenwart von Calciumcarbonat erfolgte.

#### 9. Bestimmungsweisen

Wenn das Zink in reinem Zustande frei von allen anderen Metallen vorliegt, ist seine Menge leicht quantitativ zu bestimmen. Am einfachsten kann dies durch Wägung geschehen, indem man das Kapillarrohr erst mit dem Beschlag, dann ohne ihn wägt.

Reicht eine Genauigkeit von  $\pm 10\%$  aus, so kann man mit einer Federwaage noch 100 γ, mit der Mikrowaage noch 30 γ bestimmen. Hochempfindliche Waagen besonderer Konstruktion gestatten die Wägung noch viel kleinerer Mengen. Die potentiometrische Mikrotitration ermöglicht eine sehr genaue und rasche Bestimmung von wenigen Gamma. Auch die polarographische Methode von HEYROVSKY kann hier Anwendung finden. Bis herab zu 10 γ kann man sich der von R. E. LUTZ benutzten Fluoreszenz mit Urobilin bedienen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Zink in Salzsäure zu lösen und das Volum des dabei entwickelten Wasserstoffes zu messen; A. KROGH<sup>1)</sup> konnte sehr kleine Gasmengen unter dem Mikroskop in Bläschenform genau bestimmen. Sein Verfahren läßt sich aber hier kaum anwenden. Das Zink ist als Beschlag auf einer größeren Fläche verteilt; die Auflösung des sehr reinen Zinks dauert lange; Verluste durch Löslichkeit und Diffusion sind nicht zu vermeiden. Man entwickelt den Wasserstoff daher besser im Vakuum. 1 γ Zink erhöht bei einem Meßraum von 1 cm<sup>3</sup> Inhalt den Sättigungsdruck der Salzsäure um etwa 0,3 mm Hg.

#### 10. Mikrometrische Bestimmung

Ich habe es vorgezogen, in anderer Weise zu verfahren: Es gelingt nämlich leicht, das Kapillarrohr zu einer innen genau kegelförmigen Spitze auszuziehen. Destilliert man das Metall in diese hinein und mißt Durchmesser ( $d$ ) und Höhe ( $h$ ) des entstehenden Metallkegelchens unter dem Mikroskop, so ergibt sich daraus die Menge des Metalles.

<sup>1)</sup> A. KROGH, Skand. Arch. Physiol. 20 (1908), 279.

Dieses neue Verfahren ist einfach: es bedarf keines Aufwandes an hochempfindlichen Apparaten.

Es ist genau: Die Bestimmung wird auf die optische Längenmessung im Mikroskop zurückgeführt, die eine Genauigkeit von 1% ohne weiteres gestattet.

Das Verfahren ist sehr empfindlich: Der gleiche kegelförmige Raum der Spitze, der bis zu 200  $\gamma$  Zink aufzunehmen vermag, kann

ebensowohl zur Bestimmung fast beliebig kleiner Mengen von 0,001  $\gamma$  und darunter dienen.

Das Verfahren birgt weniger Fehlermöglichkeiten in sich: Das Metall bleibt in einem geschlossenen Röhrchen, in dem es sich ohne Verluste nach Belieben hin und her destillieren läßt. Die Messung kann jederzeit wiederholt werden. Das Metall steht zur Prüfung auf Reinheit zur Verfügung. Fehler sind äußerlich sofort zu erkennen.

Das Ausziehen der Kapillare zu einer genau kegelförmigen Spitze geschieht automatisch, indem man sich dabei einiger Windungen eines elektrischen Glühdrahtes bedient. Um das Metall in die Spitze zu bringen, erhitzt man das ganze Röhrchen auf eine Temperatur, bei der Zink langsam destilliert, während zugleich die Spitze ein wenig gekühlt wird. Man wirft dazu das Röhrchen in einen kleinen, passend gebauten Metallblock ein, der auf 500° gehalten wird. Zink beginnt erst oberhalb 600° merklich mit dem Glase zu reagieren. Um die Destillation zu beschleunigen, verbindet man das Röhrchen vor dem Abschmelzen kurz mit einer Pumpe.

Es gelingt auch, ohne daß man das Röhrchen zu einer kegelförmigen Spitze auszieht, das Metall zu einem einzigen Tropfen zu vereinigen. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich dessen Form jedoch nicht. Der Tropfen haftet stets mit einem erheblichen Teil seiner Oberfläche am Glase und ist infolgedessen nicht kugelförmig. Es ist auch wiederholt gelungen, das Metall in die kegelförmige Spitze so hineinzudestillieren, daß es sie mit einer ebenen Endfläche ausfüllt. Die dazu notwendigen Versuchsbedingungen sind aber noch nicht genau bekannt; dabei entstehen auch leicht Blasen im Metall.

Es ist vorteilhafter, das Röhrchen längere Zeit im Heizblock sich selbst zu überlassen und eine merkliche Krümmung der Endfläche in Kauf zu nehmen. Die genau meßbare Höhe der Kuppe ( $k$ ) ist bei der Auswertung dann mit zu berücksichtigen. Sie ergibt etwa 5%



Fig. 1

der Gesamtmenge des Metalles. Dieses Verfahren bietet neben der wenig Sorgfalt beanspruchenden Ausführung sichere Gewähr, daß das Metall die Spitze völlig blasenfrei erfüllt.

### II. Probeanalysen.

Die Bestimmung des Kegeldurchmessers hat mit besonderer Sorgfalt zu geschehen, da die Genauigkeit des Ergebnisses sehr von dieser Messung abhängt. Da sie sich auf  $\pm 1\%$  genau ausführen läßt, sollte das Endergebnis um nicht mehr als  $\pm 2\%$  vom richtigen Wert abweichen. Ich überzeugte mich zunächst davon, daß größere Fehler nicht auftreten, wenn man kleine Zinkmengen in Kegelform genau mißt, im Wasserstoffstrom destilliert und die Messung wiederholt. Mengen zwischen 1 und 100  $\gamma$  wurden innerhalb der angegebenen Fehlergrenze stets wiedergefunden.

Eine Reihe weiterer Probeanalysen zeigte, daß das Verfahren auch zu genauen Werten führt, wenn man von Zinksalzen in wäßriger Lösung ausgeht. Salpetersaure Zinknitratlösung, gewonnen durch Auflösen des Metalles, wurde mit einer genauen 0,5 cm<sup>3</sup>-Pipette abgemessen, mit Wasser auf 2—3 cm<sup>3</sup> verdünnt und der Analyse unterworfen. Bei allen Fällungen war Schwefel als Spurenfänger zugegen. Die Lösungen wurden teils mit Natronlauge und Methylrot als Indikator, teils durch Zusatz von Calciumcarbonat neutralisiert.

Angewandt $\gamma$ Zn <sup>1)</sup>	Gefunden: Skalenteile <sup>2)</sup>			$\gamma$ Zn
	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	
50,0	1,26	4,92	0,27	49,4
50,0	1,29	4,56	0,29	48,7
50,0	1,31	4,75	0,20	50,3
50,0*	1,30	4,74	0,20	49,7
50,0	1,29	4,63	0,30	49,3
50,0	1,30	4,65	0,28	50,1
50,0	1,41	3,70	0,31	49,0
50,0*	1,37	4,25	0,22	50,6
5,0	0,52	3,15	0,07	5,1
5,0	0,60	2,25	0,10	5,0
0,50	0,29	1,05	0,02	0,53
0,50	0,24	1,49	0,03	0,51
0,050	0,11	1,02	—	0,073

Nachdem festgestellt war, daß Eisen und Phosphorsäure nicht stören, wenn Calciumcarbonat im Überschuß zugegen ist, konnten

<sup>1)</sup> Bei den mit Stern versehenen Analysen enthielt die Lösung je 200  $\gamma$  Eisen und Phosphorsäure.

<sup>2)</sup> 1 Skalenteil = 146  $\mu$ .

Probeanalysen mit biologischen Stoffen folgen. Zur Vereinfachung wurde zunächst eine durch Veraschen von Rindfleisch gewonnene salpetersaure Aschenlösung benutzt.

	Zugesetzt $\gamma$ Zn	Gefunden $\gamma$ Zn	Berechnet $\gamma$ Zn
1,00 cm <sup>3</sup> Aschenlösung . . . . .	—	37,7	
1,00 " " . . . . .	—	38,7	38,4
1,00 " " . . . . .	—	38,8	
0,50 " " . . . . .	—	19,4	19,2
1,00 " " . . . . .	50,0	89,4	88,4
1,00 " " . . . . .	50,0	86,2	88,4

Bei den folgenden Analysen erhielt je eine von zwei möglichst gleichen Proben Zinknitratlösung in genau abgemessener Menge zugesetzt. Nach mehrstündigem Einwirken der Lösung wurden die Proben getrocknet und vorsichtig verascht.

	Zugesetzt $\gamma$ Zn	Gefunden $\gamma$ Zn	Berechnet $\gamma$ Zn
1,00 g Rindfleisch . . . . .	—	47,5	—
1,00 " " . . . . .	50,0	95,3	97,5
1,00 " Weißbrot . . . . .	—	5,5	—
1,00 " " . . . . .	50,0	55,0	55,5
1,00 " " . . . . .	—	5,8	—
1,00 " " . . . . .	5,0	10,5	10,8

Die bei Rindfleisch und Weißbrot gefundenen Werte stimmen mit den von ROST und WEITZEL<sup>1)</sup> erhaltenen überein.

## 12. Kleinste Mengen

Der Zinkgehalt der Reagenzien darf bei der Bestimmung kleiner Mengen nicht vernachlässigt werden. Einige vorläufige Bestimmungen, bei denen dies doch geschah, ergaben bis zu 0,1  $\gamma$  Zink mehr, als der Analyse zugesetzt worden war. Die Abweichungen wären sehr viel größer, wenn das neue Trennungsverfahren den sonst üblichen Aufwand an Reagenzien nicht entbehrlich machte.

Zur Durchführung der Analyse sind notwendig: Wasser, Calciumcarbonat, Asbest und sehr wenig Salpetersäure. Das destillierte Wasser enthält oft Zink, das aus den Destillationsapparaten herrührt. Seine Reinigung bereitet ebenso wie die der Salpetersäure keine Schwierigkeiten. Calciumcarbonat und Asbest lassen sich von Spuren

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 1, S. 2.

Zink befreien, wenn man sie im Wasserstoffstrom erhitzt<sup>1)</sup>. Ihr Zinkgehalt kann in der gleichen Weise bestimmt werden. Während in 30 mg Calciumcarbonat (MERCK, zur Analyse) kein Zink gefunden wurde, enthielt Asbest, der für eine Analyse ausreichte, 0,025 γ Zink. Auch das verwendete Glas muß möglichst frei von Zink sein; ein Versuch mit leerem Supremax-Glasrohr ergab 0,001 γ Zink. In der Regel werden so kleine Mengen das Ergebnis so wenig ändern, daß es genügt, einen durch Leeranalyse festzustellenden, ungefähr „Blindwert“ abzuziehen. Die Reinigung der Reagenzien ist unerlässlich, wenn die zu bestimmende Zinkmenge von der Größenordnung des Blindwertes wird. Die Genauigkeit, welche bei kleinsten Mengen zu erreichen ist, hängt nicht nur von der Schärfe der Trennung und der Meßgenauigkeit ab, sondern vor allem von dem Reinheitsgrad, mit dem die erforderlichen Reagenzien beschafft werden können.

Auch sehr kleine Zinkmengen lassen sich als Metallkegel bequem und genau bestimmen. Das bewies folgender Versuch: Um festzustellen, bei welcher Temperatur metallisches Zink mit dem Glase zu reagieren beginnt, wurde eine sehr kleine Menge Zink in einem geschlossenen, evakuierten Röhrchen in Kegelform genau gemessen und nach Herausdestillieren aus der Spitze einige Zeit auf höhere Temperatur gebracht. Die wiederholte Messung zeigte, ob das Metall reagiert hatte.

	Gefunden
I. Angewandt . . . . .	0,183 γ Zink
nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen auf 700° . . . . .	0,103 „ „
„ 2ständigem „ „ 750° . . . . .	0,020 „ „
II. Angewandt . . . . .	0,016 „ „
nach 1ständigem Erhitzen auf 540° . . . . .	0,016 „ „
„ $\frac{1}{4}$ stündigem „ „ 630° . . . . .	0,017 „ „
„ $\frac{1}{2}$ stündigem „ „ 630° . . . . .	0,016 „ „
„ $\frac{1}{2}$ stündigem „ „ 700° . . . . .	0,006 „ „
„ 7ständigem „ „ 650° . . . . .	0,002 „ „

### 13. Prüfung auf Cadmium.

Cadmium verhält sich dem Zink so ähnlich, daß es nur schwer von ihm getrennt werden kann. Man ermittelt besser zunächst die Summe beider Metalle und bestimmt dann den Anteil des Cadmiums auf andere Weise. Es ist aber ungewiß, ob auch kleine Mengen Cadmium bei dem neuen Trennungsverfahren das Zink bis zuletzt begleiten. Cadmiumoxyd ist nämlich viel leichter reduzierbar als Zink-

<sup>1)</sup> Auch Zinksilikat (Kieselzinkerz) läßt sich im Wasserstoffstrom leicht reduzieren.

oxyd und bei  $900^{\circ}$  schon merklich flüchtig<sup>1)</sup>). Beim Veraschen der organischen Substanz oder beim Abrösten des Sulfids bei  $700^{\circ}$  könnten sich kleine Mengen Cadmium verflüchtigen.

Es ist fraglich, ob Cadmium in tierischen Lebewesen in nachweisbarer Menge überhaupt vorkommt; es wurde bisher nur einmal in der Leber einer Seemuschel spektrographisch nachgewiesen<sup>2)</sup>. Das Verhältnis von Cadmium zu Zink in der Erdrinde wird zu etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  angegeben. Würde das gleiche im Organismus gelten, so enthielte 1 g Fleisch neben 50  $\gamma$  Zink 0,05  $\gamma$  Cadmium. Die qualitative Prüfung des Zinks sollte mindestens den Nachweis von Cadmiummengen dieser Größenordnung gestatten.

Die üblichen Verfahren der qualitativen Mikroanalyse versagen gegenüber dieser Aufgabe. Sind Cadmium und Zink in etwa gleichgroßen Mengen vorhanden, so läßt sich Cadmium als Rubidium- oder Caesium-Cadmium-hexachlorid gut erkennen. Bei weniger als 10% Cadmium wird der Nachweis schon unsicher, da sich leicht die gleich aussehende Zinkverbindung abscheidet. Die Angabe<sup>3)</sup>, daß schon Spuren von Cadmium das Aussehen von Cadmium-QuecksilberII-rhodanid verändern, schien weiterzuführen. Auch dieser Weg erwies sich als nicht gangbar, da Verdünnen der Zinklösung dieselbe Wirkung hat. Sehr kleine Metallmengen lassen sich auf elektrolytischem Wege mittels der Brenneiselektrode<sup>4)</sup> erfassen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zink und Cadmium ist aber eine nachträgliche Identifizierung des abgeschiedenen Metalles unerlässlich.

Ich gelangte leichter und sicherer ans Ziel, indem ich zur Abscheidung des Cadmiums metallisches Zink selbst benutzte. Die kleinen, äußerst scharfe Umrisse zeigenden Zinkkügelchen, die man beim Destillieren des Zinks im Wasserstoffstrom leicht erhält, eignen sich dazu hervorragend. Bringt man ein solches Kügelchen in eine Cadmium enthaltende Zinkchloridlösung, so entsteht ein Cadmium-„Baum“. Er erreicht nach etwa einer Stunde seine volle Größe. Erst wenn das Zinkkügelchen sich ganz gelöst hat, verschwindet er rasch. In saurer Lösung ist der Nachweis weniger empfindlich. Man erhält die beste Reaktion, wenn man den Objektträger nach dem Abdampfen der Salzsäure 3 Minuten auf einen Heizblock von  $300^{\circ}$  legt. Um die säurehaltige Laboratoriumsluft fernzuhalten, bedeckt man den Objektträger nach dem Abkühlen mit einem innen durch verdünnte Natronlauge benetzten Schälchen. Auch die Zinkkügelchen müssen über Natronkalk aufbewahrt werden, weil sie sich sonst, oft schon über Nacht, in wäßrige Tröpfchen verwandeln.

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung 2, S. 8.

<sup>2)</sup> H. M. FOX u. H. RAMAGE, *Nature* **126** (1930), 682.

<sup>3)</sup> W. F. WHITMORE u. F. SCHNEIDER, *Mikrochemie* **8** (1930), 293.

<sup>4)</sup> J. BRENNER, *Mikrochemie* **9** (1931), 385.

Die Größe des Cadmiumbaumes kann als ungefähres Maß für die Menge des Metalls dienen. Enthält der Tropfen neben 100 γ Zink nur 0,3 γ Cadmium, so setzt die Bildung von Auswüchsen augenblicklich ein. Man erhält ein Gebilde, das etwa die 30fache Fläche bedeckt wie das Kügelchen von 0,03 mm Durchmesser vorher. 0,1% Cadmium sind auch bei kleineren Zinkmengen noch sicher erkennbar.

In dieser Weise untersuchte ich eine Reihe von Zinkkegelchen, die bei der Analyse von Fleisch und Brot erhalten worden waren. Bei allen verlief die Probe völlig negativ.

#### 14. Schlußbemerkung

Die belebte Natur stellt der anorganisch-analytischen Forschung nur das eine Problem: Die Bedeutung anzugeben, welchen den einzelnen Elementen beim Ablauf des Lebens zukommt. Viele Fragen sind beantwortet, andere der Lösung nahe. Über die physiologische Bedeutung des Zinks ist noch fast nichts bekannt. Weitere Forschung mit schärferen Waffen ist notwendig, um die Bedeutung dieses Metalles klarzustellen, das in der belebten Natur so allgegenwärtig ist.

Der mit dem neuen Verfahren verbundene Arbeits- und Zeitaufwand ist eher geringer als bei anderen der Bestimmung größerer Mengen dienenden Verfahren. Die Mehrzahl aller Verrichtungen beansprucht infolge der kleinen Ausmaße nur wenige Minuten; die zeitraubende, meist mehrfache Wiederholung unsicherer Trennungen auf nassem Wege fällt weg. Das neue Verfahren entspricht den Anforderungen, die hinsichtlich der Sicherheit, Genauigkeit und Empfindlichkeit gestellt werden müssen, wenn die Frage nach der physiologischen Bedeutung des Zinks der Lösung nähergebracht werden soll.

#### 15. Arbeitsvorschrift

Das Veraschen der organischen Substanz geschieht im elektrischen Ofen durch Erhitzen bis 550°. Kleine Kohlerückstände verbrennen rasch, wenn man sie durch Zugeben einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure vom größten Teil der Asche befreit. Salpetersäure ist leichter zinkfrei zu erhalten; sie eignet sich aber weniger, weil die Kohle beim Erhitzen leicht verpufft. Bedenklich erscheint die Behandlung mit Salzsäure, da leicht flüchtiges Zinkchlorid entsteht.

Nach volliger Veraschung nimmt man mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf, bringt die Lösung in einem Zentrifugengläschen auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit einem Tropfen 1 n-Salpetersäure und gibt 2—3 cm<sup>3</sup> Wasser, etwa 15 mg Calciumcarbonat (Merck, gefällt, zur Ana-

lyse) und soviel feinen Asbest<sup>1)</sup> zu, daß das im folgenden beschriebene Filtrierrörchen zu etwa  $\frac{2}{3}$  gefüllt wird. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefeldioxydlösung (1:4) wird bei  $70^{\circ}$  Schwefelwasserstoff 15 Minuten lang eingeleitet. Damit kein Schwefel an der Oberfläche bleibt, wird die Lösung mit einigen Tropfen Alkohol überschichtet und kurze Zeit zentrifugiert.

Die Filtrierrörchen stellt man sich durch Ausziehen von gereinigtem Supremaxrohr (1 mm Wandstärke; 7 mm Durchmesser) zu der in Fig. 2 angegebenen Form her<sup>2)</sup>. Das Rohrstück *a*—*b* muß in das unten erwähnte Destillationsrohr hineingehen. Man schneidet bei *a* an, verjüngt in 20 mm Abstand bei *b*, biegt bei *c* zu einem spitzen Winkel um und bricht bei *a* ab. Von hier aus wird eine kurze Schicht groben Asbests bis zur Verengung eingeschoben und dort festgedrückt. Darauf saugt man eine etwa 3 mm lange Schicht feinen Asbests, dann eine dünne Schicht von feinstem Asbest an.

Mit dem Ende (*a*) des Filtrierrörchens röhrt man den im Zentrifugengläschen befindlichen Nieder-

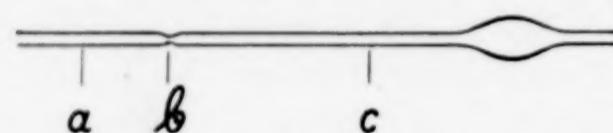


Fig. 2

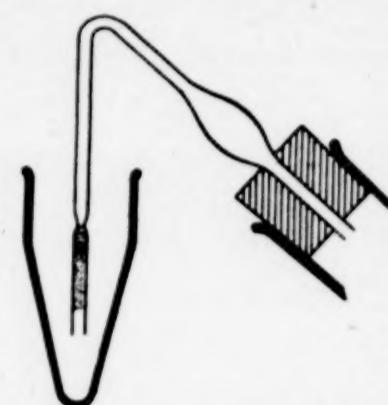


Fig. 3

schlag auf, sammelt ihn durch schwaches Saugen unter Nachspülen mit einigen Tropfen Alkohol quantitativ im Filtrierrörchen (vgl. Fig. 3) und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser nach. Das Aufsammeln des Niederschlages dauert bei einiger Übung nur wenige Minuten. Nachdem alle Flüssigkeit abgesaugt ist, vertreibt man durch vorsichtiges Fächeln mit einer Flamme unter stetem Durchsaugen von Luft zunächst den Rest des Wassers, dann allen Schwefel und erhitzt zur Überführung des Sulfids in Oxyd den Teil *a*—*b* 10 Minuten auf  $650^{\circ}$  im elektrischen Öfchen<sup>3)</sup>. Der den Niederschlag enthaltende Teil des Rörchens wird an der Stelle, wo grober und feiner Asbest aneinander grenzen, abgetrennt und in das Destillationsrohr eingeführt.

Zur Destillation dienen 20 cm lange, blasenfreie Rohre aus Supremaxglas (Schott & Gen., Jena) von 3—4 mm Durchmesser und 0,3 mm Wandstärke. Sie werden durch Erhitzen in Bichromat-Schwefelsäure und Durchblasen von Wasserdampf gereinigt und vor Gebrauch unter Durchleiten von Luft gechlüht.

<sup>1)</sup> Ich trennte Goochtiegelasbest durch Schlämmen in einen groben Anteil, der sich nach einer Minute absetzt, einen feinen (10—30 Minuten) und einen feinsten (über 30 Minuten) Anteil. Der Asbest wurde nach dem Schlämmen mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, gewaschen und gechlüht.

<sup>2)</sup> Das Stück *a*—*c* darf nicht mit den Fingern berührt werden; nötigenfalls nehme man ein Stückchen Metallfolie zu Hilfe.

<sup>3)</sup> Zum Erhitzen dienten 100 mm lange, elektrische Öfchen, deren Nickelkern von 6,5 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke mit etwa 2 m Megapyrdrad von 0,35 mm Durchmesser (W. C. Heraeus, Hanau) bewickelt war. Die Öfchen nahmen bei 110 Volt Spannung etwa 400 Watt auf, so daß sie sehr rasch angeheizt werden konnten. Die Temperatur wurde mit Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen gemessen.

Man erzeugt etwa in der Mitte des Rohres eine Verengung (*c*; Fig. 4) und zieht etwas weiter vom ausgeglühten Ende entfernt die zur Bestimmung des Zinks dienende Kapillare (*d*; etwa 0,8 mm weit), auf deren gleichmäßige Beschaffenheit man besonders achtet. Nun führt man das den Niederschlag enthaltende Röhrchen ein, klemmt es mit leichtem Druck an der Verengung (*c*) fest und befördert den Inhalt mit einem vorn etwas gekrümmten Glasfaden in den weiteren Teil des Destillationsrohres. Nach Ausziehen der kräftigen, etwa 20 cm langen Kapillare *b* wird das Rohr mit Hilfe von weißem Siegellack über das zum Wasserstoffentwickler führende Rohr (*a*) gekittet. Der einem KIPP-schen Apparat entnommene Wasserstoff geht durch einen Blasenzähler, durch Natronkalk, Phosphorpentoxyd-Glaswolle, zuletzt durch ein auf 500° gehaltenes Supremaxrohr, das mit einer Lage blanken Magnesiumdrahtes angefüllt ist.

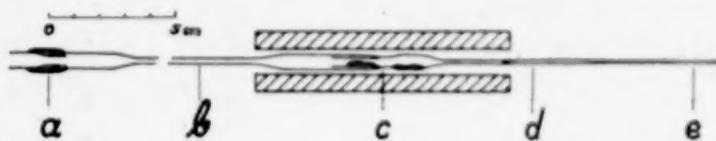


Fig. 4

Das Destillationsrohr samt Beschickung wird unter Durchleiten von Wasserstoff (3—4 Blasen/sek.) von *b* ab kurze Zeit auf etwa 200° erwärmt, um völlige Trocknung zu erreichen. Dann beginnt man mit der Destillation des Zinks, wobei sich der Ofen in der in Fig. 4 angedeuteten Stellung befindet. Unter stetem Durchleiten von Wasserstoff wird die Temperatur während 20 Minuten von 550° auf 650°, dann in 5 Minuten auf 800° gesteigert und noch einige Minuten auf dieser Temperatur belassen, bis keine Spur eines Beschlagens mehr entsteht. Damit schon niedergeschlagenes Zink beim Ansteigen der Ofentemperatur nicht wieder erwärmt wird, verschiebt man den Ofen (Asbestpapierscheibchen am Ende) in dem Maße wie die Destillation fortschreitet, ein wenig nach links. Will man sich, was anfänglich zu empfehlen ist, davon überzeugen, daß der Zinkbeschlag völlig frei von Oxyd ist, so läßt man das Öfchen auf 500° abkühlen und destilliert den Beschlag bei dieser Temperatur etwas weiter vor, was nur wenige Minuten dauert. Etwa hinterbliebene, leicht erkennbare Spuren Oxyd können durch Erwärmen auf 650° rasch reduziert werden. Nach beendeter Destillation schiebt man das Öfchen soweit als möglich nach links und schmilzt, sobald Temperaturausgleich eingetreten ist, bei *b* und *e* ab.

Das Ausziehen des Kapillarrohres zu einer genau kegelförmigen Spitze bei *d* geschieht mit Hilfe eines elektrischen Glühdrahtes<sup>1)</sup>. Das Rohr wird von einer kleinen Klammer in Tischhöhe über dem Boden so gehalten, daß sich der Zinkbeschlag wenigstens 10 mm über dem Glühdraht befindet. An das untere Ende schmilzt man ein etwa 0,3 g schweres Glasstückchen als Gewicht an und bringt den Draht rasch auf helle Glut. Sogleich nach Herabfallen des unteren Teiles wird der Strom unterbrochen. Es empfiehlt sich, das Röhrchen zur Beschleunigung der Destillation mit einer Kapselpumpe zu evakuieren. Man zerbricht dazu nach Anschalten der Pumpe die Kapillare *b* im Schlauch und schmilzt das den Zinkbeschlag enthaltende Rohrstück kurz darauf ab.

<sup>1)</sup> Ich wickelte 0,6 mm starken Megapyrdraht zu einer 4 mm weiten Spule von etwa 6 mm Höhe auf. Die durch aufsteigende Luft gekühlten unteren Windungen erhielten geringeren Abstand.

Die Vereinigung des Metalles in der kegelförmigen Spitze geschieht durch Einwerfen des so erhaltenen Röhrchens in einen durch elektrische Heizung (Wickelung aus 2,50 m Megapyrdraht von 0,25 mm Durchmesser; bei 110 Volt etwa 150 Watt) auf 500° gehaltenen Nickelblock von 15 mm Durchmesser und

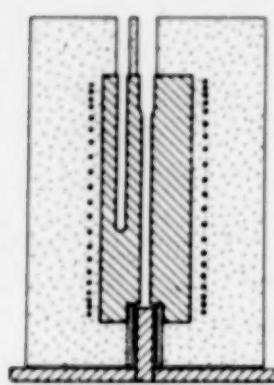


Fig. 5

70 mm Höhe (vgl. Fig. 5). Er hat eine axiale Bohrung von 1,2 mm Durchmesser zur Aufnahme des Röhrchens; eine zweite dient zur Messung der Temperatur. Er ruht, durch Asbest isoliert, auf einer Messingplatte, die unten der Luft ausgesetzt ist. Inmitten der Platte ragt ein 10 mm langer, 3 mm starker, kupferner Kühlstift nach oben, der 0,5 mm unterhalb der axialen Bohrung des Blockes endet. Ein in die Asbestmasse (Mischung von Asbestpapierbrei mit wenig Wasserglaslösung) eingebettetes Quarzrohr dient zur Führung des Stiftes. Nach etwa einer Stunde ist die Destillation selbst bei den größten in Betracht kommenden Metallmengen beendet.

Zur Ausmessung bringt man die Spitze des Röhrchens unter ein Deckgläschen, füllt den Zwischenraum mit einer Flüssigkeit, die den gleichen Brechungsquotienten wie Supremaxglas hat (z. B. Zedernholzöl oder geeignete Ölmischungen; vgl. F. LÖWE, Optische Messungen 1925, S. 98), aus und bestimmt mit Hilfe eines Okularmikrometers bei etwa 60facher Vergrößerung Durchmesser ( $d$ ), Höhe ( $h$ ) und Kuppenhöhe ( $k$ ) des Metallkegelchens (vgl. Fig. 1). Entspricht ein Skalenteil des Okularmikrometers  $146 \mu$ , so ergibt sich die Hauptmenge des Zinks (ohne Kuppe) zu<sup>1)</sup>

$$\frac{7,14 \cdot 146^3 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot h}{12 \cdot 10^6} = 5,82 \cdot d^2 \cdot h = x \gamma \text{ Zink.}$$

Die Berücksichtigung der gleichmäßig gekrümmten Kuppe ergibt weitere 5—10% der Gesamtmenge nach der Formel:

$$5,82 \cdot 2 \cdot k \cdot (0,75 d^2 + k^2) = x \gamma \text{ Zink.}$$

Da das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe stets ungefähr dasselbe ist, kann man ohne merklichen Fehler in der ersten Formel an Stelle von  $h$  den empirischen Wert  $h + 1,6 k$  setzen und erhält nach der Formel

$$5,82 \cdot d^2 \cdot (h + 1,6 k)$$

sofort die Gesamtmenge des Zinks. Bei graphischer Auswertung lässt sich das Ergebnis fast unmittelbar ablesen.

#### 16. Zusammenfassung

Grundsätzliche Überlegungen führen zu einem neuen Gang der Abtrennung und quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Zink. Es wird als Sulfid angereichert, in Oxyd übergeführt, im Wasserstoffstrom destilliert und zu einem Metallkegelchen vereinigt. Das Verfahren ermöglicht die genaue Bestimmung sehr kleiner Zinkmengen in Stoffen biologischer Herkunft.

<sup>1)</sup> Die Dichte reinsten destillierten Zinks beträgt [A. C. EGERTON u. W. B. LEE; Proc. Roy. Soc. (A) 103 (1923), 499]  $D 16,3/4 = 7,1400 \pm 0,00006$ .

**Karlsruhe, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1935.

## Zwei neue Formen des Quecksilber-Schwimmerventils für Hochvakuumarbeiten

Von HERMANN LUX

Mit 2 Figuren im Text

Das von A. STOCK eingeführte Quecksilber-Schwimmerventil<sup>1)</sup> ist zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel bei allen exakten Hochvakuumarbeiten geworden. Da es jedoch bei nennenswertem einseitigem Überdruck erst nach längerer Zeit geöffnet werden kann, sind der Anwendung Grenzen gesetzt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Mangel zu beseitigen<sup>2)</sup>. A. STOCK hat selbst ein zweites Ventil entworfen<sup>3)</sup>, bei dem an Stelle der beweglichen Schwimmer zwei für Gase, aber nicht für Quecksilber durchlässige Sinterglasplatten (Schott & Gen., Jena) treten. Die zweifache, je etwa 2 mm starke Scheidewand hemmt jedoch das Evakuieren sehr. Man pflegt daher einem solchen Ventil ein Schwimmerventil parallel zu schalten.

Die Vorteile der beiden von A. STOCK angegebenen Ventilformen lassen sich vereinigen, wenn man die Schwimmer selbst genügend gasdurchlässig macht. Versuche, dies dadurch zu erreichen, daß man die Schwimmer aus porösem Ton herstellt, scheiterten an der allzu geringen Gasdurchlässigkeit des Materials<sup>4)</sup>. Man gelangt aber ans Ziel, wenn man die Schwimmer aus Kapillarrohr fertigt und sie unten mit einem Sinterglasplättchen verschließt (Fig. 1). Die Durchlässigkeit der neuen Ventile beträgt bei einer Atmosphäre Überdruck 1—1,5 Liter Luft/Minute. Es ist gelungen, kleine Sinterglasplättchen so aufzuschmelzen, daß die hohe Gasdurchlässigkeit dieses Materials völlig erhalten bleibt. Bei der sonst üblichen Art des Einschmelzens ist dies nicht der Fall; eine ziemlich breite Randzone wird dabei gasundurchlässig. Es ist ferner möglich, infolge des geringen Durchmessers der Sinterglasplättchen dünnere, daher stärker durchlässige Plättchen zu verwenden. Schließlich steht dem Druckausgleich hier immer nur eine Scheidewand entgegen, während bei den bisher benutzten Ventilen zwei Scheidewände nacheinander zu

<sup>1)</sup> A. STOCK, Z. Elektrochem. **23** (1917), 33.

<sup>2)</sup> H. RAMSER u. E. WIBERG, Z. Elektrochem. **36** (1930), 253; A. B. BURG, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 499.

<sup>3)</sup> A. STOCK, Ber. **58** (1925), 2058.

<sup>4)</sup> A. STOCK, unveröffentlicht.

überwinden waren. So ist es zu erklären, daß trotz der Verwendung der gleichen porösen Masse die Gasdurchlässigkeit, die hier allerdings nur zum anfänglichen Druckausgleich benutzt wird, fast ebensogroß ist wie bei den Ventilen mit großen Sinterglasplatten (2 Liter/Min.). Bis zur völligen Öffnung des Ventils vergehen höchstens wenige Minuten.

Diese Sinterglasplatten halten allerdings, wie die Erfahrung zeigt, selten ganz quecksilberdicht. Dies röhrt daher, daß z. B. beim

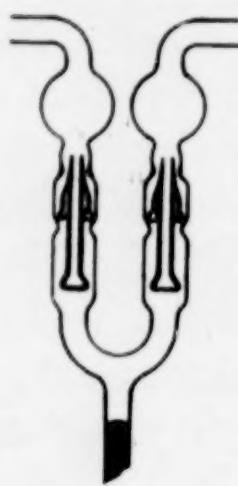


Fig. 1

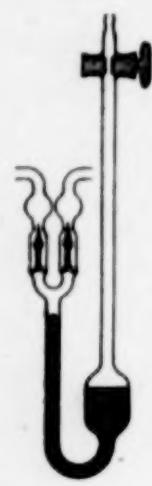


Fig. 2

Einlassen von Gas oder unvorsichtigem Schließen des Ventils das Quecksilber an die Platte anschlägt, wobei jedesmal einige kleine Quecksilbertröpfchen durch die Platte hindurchtreten. Die bisher benutzten Sinterplattenventile mußten daher oft bald wieder ausgebaut und entleert werden. Bei den neuen Ventilen stört etwa eingedrungenes Quecksilber nicht; es wird beim Einlassen von Gas sofort nach oben herausgeschleudert.

Eine andere Form des Quecksilber-Schwimmerventils ist in Fig. 2 dargestellt<sup>1)</sup>.

Zum Einstellen der Höhe des Quecksilbers dient hier statt des sonst üblichen gefetteten Hahns eine für Quecksilber undurchlässige Sinterglasplatte. Will man das Ventil schließen, so braucht man nur den oben befindlichen Hahn zu öffnen, worauf die Außenluft<sup>2)</sup> das Quecksilber bis zu den Schliffen der Schwimmer hochdrückt. Pumpt man wieder aus, so sinkt das Quecksilber bis zu dem in Fig. 2 angezeigten Stand: das Ventil ist geöffnet. Eine — in der Zeichnung nicht sichtbare — Bremskapillare für das Quecksilber sichert das ruhige Öffnen und Schließen des Ventils. Derartige Schwimmerventile lassen sich in einem Wärme- oder Kältebad oder in einem Thermostaten unterbringen, was bei der sonst benutzten Form wegen der gefetteten Hähne nicht möglich ist. Manche schwerer flüchtige, namentlich organische Substanzen werden dadurch der exakten Fraktionierung und Untersuchung in der STOCK'schen Hochvakuumapparatur zugänglich.

<sup>1)</sup> Beide Formen (DRGM 1 281 371/2) werden von der Firma Wilh. K. Heinz, Stützerbach (Thüringen) hergestellt.

<sup>2)</sup> Falls ausnahmsweise in der Vakuumapparatur Atmosphärendruck herrschen sollte, erzeugt man mit Hilfe eines Gummiballs den notwendigen Überdruck.

**Karlsruhe, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1935.

## Das duktile Chrom

Von W. KROLL

Mit 7 Figuren im Text

Das Chrom wurde von den Metallphysikern bisher als sprödes Metall angesehen. So schreibt beispielsweise BURKHARDT 1935<sup>1)</sup>: „Verformbar ist Chrom nicht. Auch das ganz reine und kohlenstofffreie Chrom kann nicht verarbeitet werden.“ Merkwürdigerweise sind die Verfahren, die bisher zur Herstellung duktiler Metalle von ausgesprochen sprödem Charakter geführt haben, bisher beim Chrom nur vereinzelt zur Anwendung gekommen. So wurde die Reduktion von  $\text{CrCl}_3$  mit reinem Calcium in der Bombe und die Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Chloridschmelzen nur selten benutzt<sup>2)</sup>, obwohl diese Methoden bei den Metallen Vanadium, Niob, Tantal, Hafnium, Molybdän und Wolfram in der Oxydphase und bei Zirkon und Titan in der Chloridphase zum Erfolg geführt haben.

Bei der Destillation von aluminothermischem Chrom (99%ig) im Hochvakuum hatte sich bei eigenen Versuchen bereits ergeben, daß einzelne Teile des Destillates sich warm etwas hämmern ließen, obwohl in ihnen gewisse Beimengungen wie Silicium, Aluminium und Eisen in geringen Mengen enthalten waren<sup>3)</sup>. Glüht man Elektrolytchrom höchsten Reinheitsgrades (frei von Eisen) im Hochvakuum bei etwa 1300°, so entweicht Wasserstoff, und das Metall bedeckt sich mit einer grünen Oxydschicht<sup>4)</sup>. Dieses Chrom läßt sich bei Temperaturen oberhalb Dunkelrotglut bereits durch Hämmern verformen und mit der Zange biegen (Fig. 1a). Dasselbe Metall, das im Hochvakuum unter Benutzung eines BeO-Tiegels destilliert wurde, ließ sich nach Umschmelzen unter Argon warm schmieden

<sup>1)</sup> Dr. W. GÜRTLER, Metallographie 2; Dr. A. BURKHARDT, 1935, S. 123.

<sup>2)</sup> D.R.P. 441639, Westinghouse Lamp Cy. Betrifft Herstellung von Cr-Pulver durch Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von Halogeniden der Erdalkalimetalle mit Calcium in der Bombe.

<sup>3)</sup> W. KROLL, The Vacuum Distillation of Metals, „The Metal Industry“, 1935, 5.

<sup>4)</sup> F. ADCOCK, Engineering 1927, 745.

(Fig. 1b, c, d). Es zeigte in diesem Zustand eine Härte zwischen 120 und 180 Brinell. Cr läßt sich im Hochvakuum nicht schmelzen, da es vorher sublimiert. Man muß darum erst im Hochvakuum bei niedriger Temperatur entgasen, dann unter geringem Argondruck schmelzen. Des weiteren reagiert Cr im Hochvakuum mit Erdalkali-



Fig. 1a. Elektrochromblech, im Hochvakuum ent gast, bei  $400^{\circ}$  gefaltet. Rissefrei



Fig. 1b. Destilliertes Elektrochrom, unter Argon geschmolzen, bei  $1500^{\circ}$  unter Argon wiedererhitzt und an der Luft geschmiedet



Fig. 1c. Geschmiedetes destilliertes Elektrochrom



Fig. 1d. Geschmiedetes destilliertes Elektrochrom. Eingeprägter Buchstabe K ohne Rissbildung

metalloxyden, außer BeO, so daß als Schmelztiegel nur solche aus BeO in Betracht kommen. Bei dem hohen Schmelzpunkt von etwa  $1950^{\circ}$  bietet die Formgebung etwa durch Gießen besondere Schwierigkeiten. Außerdem haben bekanntlich hochschmelzende spröde Metalle, wie Wolfram, die unangenehme Eigenschaft, daß sie beim Erstarren Schwundrisse bekommen, die jede weitere Verarbeitung gegossener Blöcke ausschließen. Dies ist auch in geringerem Maße

beim Chrom zu erwarten. Es ist auch ausgeschlossen, Elektrolytchrom als solches, beispielsweise in Form von Blechen, nach Entgasung im Hochvakuum, durch Verwalzen zu verarbeiten. Die Entgasung geht unter beträchtlicher Volumenabnahme von statt, die wiederum mit Rißbildung verbunden ist. Außerdem enthält das Elektrolytchrom so große Oxydmengen (aus  $\text{CrO}_3$ , *l. c. 4*), daß schon aus diesem Grunde ein so stark verunreinigtes Metall ausscheiden muß. Soviel hatten diese Versuche aber bereits bewiesen, daß das Cr bei geeigneter Behandlung verformbar ist. Darum wurde der direkten Reduktion des Metalls aus dem Oxyd bzw. aus dem Chlorid, größere Aufmerksamkeit geschenkt.

**Reduktion von  $\text{CrCl}_3$ :** Das  $\text{CrCl}_3$  läßt sich bekanntlich leicht durch Chlorierung von Ferrochrom, Chromerz oder von reinem Chrom gewinnen. Man kann es durch Umsublimieren von den üblichen Verunreinigungen trennen. Dieses Salz hat bekanntlich die merkwürdige Eigenschaft, daß es vom Wasser nicht zersetzt wird, und daß es eines Katalysators bedarf, um im Wasser in Lösung zu gehen. Als solche eignen sich Chlorüre, insbesondere dasjenige des Chroms. Die Verarbeitung dieses Salzes ist infolge der geringen Hygroskopität leicht. Allerdings schlägt sich beim längeren Lagern an der Luft oberflächlich etwas Feuchtigkeit nieder, so daß es empfehlenswert scheint, nur von frisch sublimiertem Salz auszugehen. Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, dieses billige Salz als Ausgangspunkt für die Herstellung reinsten Chroms zu verwenden. HUNTER reduziert mit Na in der Bombe<sup>1)</sup>, GLATZEL<sup>2)</sup> schlägt die Reduktion des Chlorides in Mischung mit  $\text{KCl}$  durch Mg vor. Neuere Bestrebungen gehen dahin, Dämpfe von  $\text{CrCl}_3$  über Mg streichen zu lassen, und das entstandene  $\text{MgCl}_2$  auszuschmelzen<sup>3)</sup>. Calcium ist infolge seiner größeren Chloraffinität dem Mg vorzuziehen. Es gleicht in dieser Hinsicht dem Natrium, dem es jedoch in mancher Beziehung überlegen ist. Es läßt sich unter Luftzutritt trotz der großen Dehnung von 50% beim doppelt destillierten Metall leicht zerspanen, und die Späne können durch Verreiben auf zentimetergroße dünne Stücke gebracht werden. Es wird von der Luft nur langsam angegriffen, und nimmt infolgedessen auch nur in geringem Maße  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  auf. Des weiteren ist der Siedepunkt

<sup>1)</sup> HUNTER u. JONES, American Electrochemical Society 1923, 23—30. Reduktion des Chlorids mit Natrium in der Bombe.

<sup>2)</sup> GLATZEL, Ber. 23 (1890), 3127.

<sup>3)</sup> D.R.P. 589987, I. G. Farbenindustrie.

höher als derjenige von Na und Mg, was bei den hohen, in Betracht kommenden Temperaturen besonders wertvoll ist. Auch löst sich CaO leichter als MgO in Chloridschmelzen. Das Ca wurde mit Einsätzen von 2 kg im Hochvakuum doppelt destilliert, und in einem Umschmelzofen mittels Hochfrequenz unter einigen Zentimetern Argondruck auf Blöcke umgeschmolzen. Es war frei von C, und ließ die üblichen Verunreinigungen Fe, Si und Al nur als letzte Linien im Spektralapparat erkennen.

Es ist nicht möglich, Chromchlorid mit Ca an der Luft bzw. unter Argon ohne Flußmittel gefahrlos zur Reaktion zu bringen, weil die Temperatur auf so hohe Beträge steigt, daß der Siedepunkt des Calciums überschritten wird, und die Masse explodiert. Man ist darum genötigt, entweder Flußmittel zu verwenden, die eine Temperaturerniedrigung hervorrufen, oder in der geschlossenen Bombe unter Druck zu arbeiten, oder aber die beiden Mittel gleichzeitig anzuwenden. Diese Verfahren sind im wesentlichen bereits von MARDEN vorbeschrieben, der sie insbesondere zur Herstellung von U, V, Th und dergleichen in duktiler Form benützt hat<sup>1)</sup>. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß die Bombe, deren Beschreibung weiter folgt, zunächst mit einer Bodenschicht von 1 cm geschmolzenem, reinem Calciumchlorid in Pulverform versehen wurde. Auf diese Schicht wurde ein Preßkörper (30 mm Durchmesser, 50 mm Höhe) aus  $\text{CrCl}_3 + \text{Ca}$  in Spänen mit 20% Ca Überschuß aufgesetzt. Die Zentrierung gegen die Eisenwand wurde bei 8 mm Zwischenraum mit gepulvertem  $\text{CaCl}_2$  vorgenommen. Die Abdeckung oben erfolgte ebenfalls mit etwa 1 cm  $\text{CaCl}_2$ . Die Bombe nach HUNTER<sup>2)</sup>, Fig. 2, hatte einen Innendurchmesser von 45 mm bei 75 mm innerer Höhe. Sie war aus 3%igem Nickelstahl angefertigt, und konnte mit Gewinde mittels eines Ringes aus Armcoeisen gedichtet werden. Eine Bohrung am Boden gestattete, die Temperatur zu verfolgen. An der dünnsten Stelle betrug die Wandstärke immer noch 8 mm. Die mit der Beschickung versehene Bombe wurde in ein Quarzrohr versenkt, das nach Auspumpen mit Argon unter Benützung eines Gummiballons gefüllt wurde. Die Heizung ging mit Hochfrequenz vonstatten. Nach der Zündung, die etwa bei 500° einsetzt, wurde

<sup>1)</sup> D.R.P. 441639. Vgl. auch MARDEN, Industr. and Engin. Chemistry, 19, Nr. 7, 786 Vanadium u. ebenda 19, Nr. 1, 97 Metallic Thorium.

<sup>2)</sup> A. HUNTER, Journ. Am. chem. Soc. 32, 330; vgl. auch LELY HAMBURGER, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 216 sowie E. PODZUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 99, 123.

auf  $1000^{\circ}$  weiter erhitzt. Die Temperatursteigerung ist so gewaltig, daß das Chrom zum Schmelzen kommt. Das  $\text{CaCl}_2$  an den Wänden verhindert das Zusammenbacken der Chromkörner mit der Eisen-

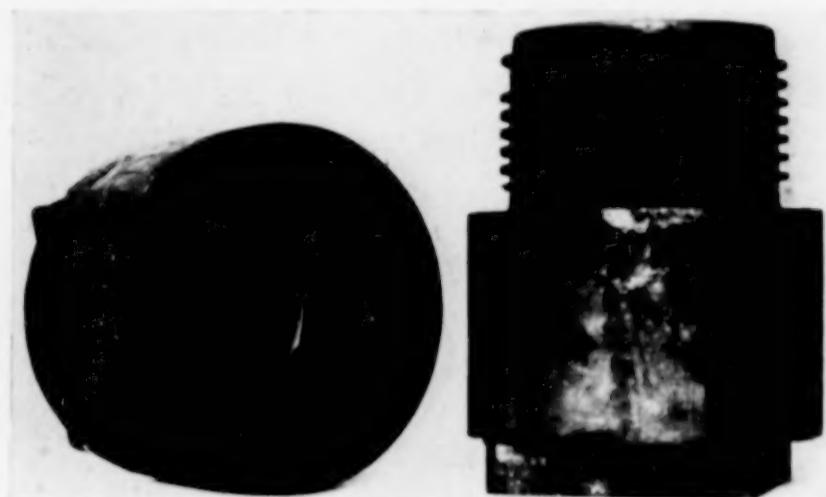


Fig. 2. Stahlbombe nach HUNTER

wand. Die Bombe wird mit dem Meißel gesäubert. Die Reaktionsmasse löst sich in Wasser leicht auf, doch gibt man zweckmäßig etwas Salpetersäure hinzu. Fig. 3a gibt Aufschluß über die Beschaffenheit



Fig. 3. a) Chrom aus Chlorid in der Stahlbombe hergestellt  
 b) Chrom aus Oxyd in der Stahlbombe hergestellt  
 Die seitlichen Perlen wurden warm geschmiedet

der gewonnenen Chromkörner. Dieselben sind zackig, von maximal Bohnengröße, und sie lassen sich bei Rotglut hämmern.

Reduktion des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Verwendet man an Stelle von  $\text{CrCl}_3$  das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , technisch, Merck, ebenfalls mit einem Überschuß von 20% zweimal destillierten Calciums unter genau den gleichen Bedingungen

wie vorbeschrieben, so erhält man abgerundete Metallkugeln meist von Erbsengröße, die sich ganz vortrefflich schmieden lassen (Fig. 3b). Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als das verwendete technische Oxyd etwas  $\text{SiO}_2$  enthielt, was sich dadurch bemerkbar machte, daß beim Lösen der Schmelze selbstentzündliches Silan entstand. Die Druckreduktion des Oxydes mit Ca wirft wieder besonderes Licht auf die Reduktionsmöglichkeiten mit Erdalkalimetallen überhaupt. Schmelzendes Chrom verflüchtigt Ca und Mg aus ihren Oxyden unter Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , insbesondere bei vermindertem Druck. Wie bereits an anderer Stelle nachgewiesen wurde, ist die Reduktionswirkung von Erdalkalimetallen gegen Sauerstoffverbindung schwer reduzierbarer Metalle eine Funktion von Druck und Temperatur<sup>1)</sup>. Infolgedessen kann man im Vakuum Ca aus CaO mit Cr reduzieren, wogegen man unter Druck Chrom aus dem Oxyd mit Calcium gewinnt.

Vom praktischen Standpunkt scheint es ausgeschlossen, ein Druckverfahren für die Gewinnung verformbaren Chroms zu verwenden. Außerdem fällt das Cr in Gestalt von großen Granalien an, die sich nicht mehr durch Pressen in Form bringen lassen. Der Schmelzprozeß für diese Granalien scheidet aus den eingangs erwähnten Gründen aus. Infolgedessen scheint es aussichtslos, das Druckreduktionsverfahren für Chromoxyd in der Stahlbombe weiter zu verfolgen.

Die zweckmäßigste Art und Weise, hochschmelzende Metalle in die für die Weiterverarbeitung auf Draht oder Blech geeignete Form zu bringen, ist diejenige der Metallkeramik. Voraussetzung ist die Erzeugung eines Metallpulvers, das nicht zu grob ist, um gepreßt zu werden, und das andererseits so weit von Oxyden befreit ist, daß es sich durch Vakuumsinterung auf schmiedbare Formlinge bringen läßt. Andererseits müssen die Reduktionsverfahren so beschaffen sein, daß das entstandene Metallpulver nicht mehr infolge zu hohen Feinheitsgrades kolloidal in Lösung geht, wenn der Schmelzkuchen mit Wasser oder Säuren behandelt wird. Man wird infolgedessen darnach streben, eine so hohe Temperatur zu erreichen, daß ein ziemlich grobes Metallpulver entsteht, das nicht mehr kolloidal in Lösung geht, und sich außerdem noch pressen läßt. Diese Bedingungen lassen sich vortrefflich einhalten, wenn man die Reduktion in Salzschmelzen vornimmt. Die geschlossene Bombe nach MARDEN

<sup>1)</sup> W. KROLL, Z. anorg. u. allg. Chem. 219, 301.

ist nicht nötig, wenn man unter Argon innerhalb von Salzsämlzen arbeitet. Die Wirkung dieser Salzsämlzen wurde von MARDEN<sup>1)</sup> bereits in wesentlichen Punkten beschrieben. Einzelne wichtige metallurgische Gesichtspunkte wurden aber hierbei übersehen. Als Zuschlag kommt hauptsächlich  $\text{CaCl}_2$  in Betracht. Dieses Salz löst ziemlich viel Ca auf, wobei Subchlorid  $\text{CaCl}$  entsteht. Dieses Salz ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, das sein überschüssiges Ca wieder leicht an Sauerstoff abgibt, und, weil geschmolzen, sich überall in der Beschickung verteilt. Viel wirksamer ist jedoch noch  $\text{BaCl}_2$ , das Ba bis zur völligen Absättigung zu  $\text{BaCl}$  auflöst. Diese Erscheinung ist die Ursache für das Versagen der Schmelzfluß-elektrolyse von  $\text{BaCl}_2$  zwecks Gewinnung von Ba. Verwendet man Mischungen, insbesondere leicht schmelzbare, von  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{CaCl}_2$ , so wird durch das zugefügte Calcium eine BaCa-Legierung erzeugt<sup>2)</sup>, und zwar nach dem Massenwirkungsgesetz, die innerhalb der Salzsämlze verschwindet, bis alles  $\text{BaCl}_2$  und ein großer Teil des  $\text{CaCl}_2$  in Subsalze umgewandelt ist. Die genannten Chloridsämlzen haben den weiteren großen Vorteil, daß sie Erdalkalimetalloxyde in ganz beträchtlichen Mengen auflösen<sup>3)</sup>, so daß die Mischung einigermaßen dünnflüssig bleibt, und die Umsetzungen in allen Teilen unter Vermittlung von Subsalz vonstatten gehen. Das Salz hüllt die Metallkörner ein, und verhindert die Reaktion mit etwaigen Restgasen der Atmosphäre, wie Stickstoff. Der für das Verfahren eingeschlagene Weg war demnach folgender: das Chromoxyd wurde zunächst in der Platinschale mit einem Gemisch von reinem  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  geschmolzen. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde mit 20% Überschuß an zweimal destilliertem Ca in Späneform gemischt, in einen sauberen offenen Eisentiegel hineingepräßt, und unter Argon auf etwa 1000° erhitzt. Im Augenblick der Zündung steigt die Temperatur innerhalb der Salzmasse auf schätzungsweise 1300°, und dies bewirkt augenblicklich die vollständige Verflüssigung. Der Tiegel wird nach dem Erkalten mit Hammer und Meißel gereinigt, was leicht vonstatten geht, weil die Chloride geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Die Schmelze wird mit Wasser und Salpetersäure behandelt. Man kann auch, vorsichtig, verdünnte Salzsäure verwenden, obwohl hierdurch etwas Cr kolloidal in Lösung geht.

<sup>1)</sup> MARDEN, Vgl. Nr. 8, S. 99.

<sup>2)</sup> MUTHMANN u. WEIS, Ann. 355, 137.

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. 41, 725; B. NEUMANN, C. KRÖGER u. H. JÜTTNER, Löslichkeit von  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$  in den entsprechenden Chloriden.

Ein Beispiel erläutert diesen Fall: Einsatz 40 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 40 g Ca + 100 g  $\text{CaCl}_2$  + 50 g  $\text{BaCl}_2$ .

Die Salze wurden mit dem Chromoxyd (aus  $\text{CrO}_3$ , S-frei) vorgeschmolzen, und nach Erkalten mit dem Ca zusammengepulvert. Die Ausbeute betrug 24 g Chrompulver.

Es zeigte sich, daß dieses Metall nach dem Sintern im Hochvakuum nur beschränkt walzbar war. Mikroskopisch ließen sich Hohlräume und Einschlüsse von Oxyd nachweisen. Die geringe Schmiedbarkeit wurde darauf zurückgeführt, daß infolge Ausscheidung kompakter Calciumoxydmassen bei der Reduktion die Schmelze lokal nicht ausgeglichen war, so daß stellenweise unreduziertes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zurückblieb. Dasselbe ging beim nachfolgenden chemischen Prozeß natürlich nicht in Lösung und verblieb im Metallpulver. Es wurde aus diesem Grunde eine zweite Reduktion des Metallpulvers mit 10% Ca-Zusatz und 100% eines Gemisches von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  unter Argon angeschlossen. Diese zweite Operation erwies sich als wirksam. Es wäre möglich, die Reduktion auch in einem Arbeitsgang zu vervollständigen, wenn nach der Zündung gerührt werden könnte. Dies bereitet wegen des Argonabschlusses jedoch einige Umstände, so daß eine zweite Reduktion vorzuziehen ist.

**Sinterung und Walzen:** Die Grundgedanken für die Herstellung duktilen Chroms aus Pulver sind bereits von der Westinghouse Lamp Cy. in der deutschen Patentschrift 488472 beschrieben worden. Als richtig erkannt gilt vor allem die Erhitzung im Hochvakuum bis zu einer Temperatur von etwa 1200°, durch welche die Hauptgase, in erster Linie Wasserstoff, beseitigt werden. Daran anschließend soll die Temperatur bis dicht unter den Schmelzpunkt unter Beibehaltung des Hochvakuums getrieben werden. Dies ist sehr bedenklich, weil oberhalb 1300° Cr erheblich zu sublimieren beginnt, und poröse Sinterkörper entstehen. Das Walzen soll bei etwa 600—800° vorgenommen werden. Über die beim Walzen erforderlichen sonstigen Bedingungen wird nichts weiter ausgesagt. Es hat sich als praktisch nach eigenen Versuchen folgende Arbeitsweise herausgebildet: das doppelt reduzierte trockene Metallpulver wird unter möglichst hohem Druck (über 200 Atmosphären) auf Formlinge gepreßt. Die Sinterung erfolgt im Hochvakuum mit Hochfrequenz bis bei 1300° das Vakuum unterhalb 0,001 mm gehalten werden kann. Dann gibt man etwa 100 mm Argondruck (A. 99,3%ig), und heizt auf 1600—1700° weiter. Als Unterlage hat sich  $\text{BeO}$  bewährt. Man läßt im Argon erkalten. Die Körper werden unter ge-

schmolzenem Bariumchlorid in einem Nichromtiegel auf  $1250^{\circ}$  erhitzt und bei dieser Temperatur recht vorsichtig gewalzt. Die Salzschicht verhindert die Oxydation, und die Gasaufnahme aus den Ofengasen wird durch das Salzbad vollkommen unterbunden. Fig. 4 zeigt gewalztes Chromblech von 1 mm. Dasselbe wurde vierfach gereckt. Es zeigt einige Risse, die jedoch auf einen geringen Gehalt an Hohlräumen infolge zu niedrigen Preßdrucks zurückzuführen sind.

Das duktile Chrom hat im gewalzten Zustand, angelassen, eine Härte von etwa 150 Brinell (62,5 kg/Kugel 2,5 mm/1 Minute). Leider sind die mechanischen Eigenschaften in der Kälte schlecht. Es ist spröder als W und dürfte erst bei weitgehender Verformung im kalten Zustand biegsam sein. Hingegen lässt es sich schon bei geringer Erwärmung ohne Risse um  $180^{\circ}$  biegen. Infolge des hohen Dampfdrucks ist es für die Verwendung in Radioröhren wenig geeignet. Die Korrosionseigenschaften reichen auch nicht entfernt an diejenigen von Mo und W heran, und es wird insbesondere von Salzsäure und Schwefelsäure von ersterer stark angegriffen. Gegen Salpetersäure ist es beständig, weil es passiv wird. Nützliche Verwendungen in der Technik scheinen aus diesen Gründen vorerst wenig wahrscheinlich. Dieselben Salzverfahren liefern auch bei Th, U und V verformbare Metalle. In der Bombe geben U und V duktile Körner. Das Salzverfahren ist aber auch hier vorzuziehen. Die Beschreibung dieser Ergebnisse bleibt einem anderen Bericht vorbehalten.

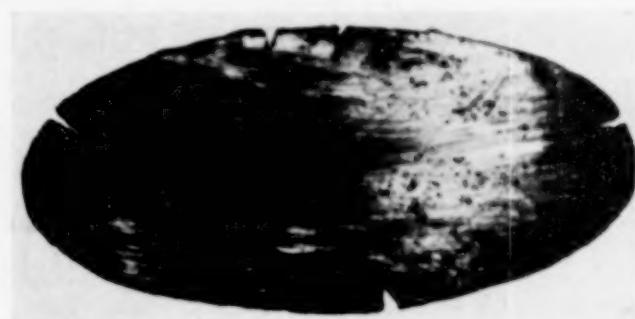


Fig. 4. Chromblech, 1 mm, aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Calcium nach dem Pulververfahren hergestellt. Reckgrad vierfach

biegsam sein. Hingegen lässt es sich schon bei geringer Erwärmung ohne Risse um  $180^{\circ}$  biegen. Infolge des hohen Dampfdrucks ist es für die Verwendung in Radioröhren wenig geeignet. Die Korrosionseigenschaften reichen auch nicht entfernt an diejenigen von Mo und W heran, und es wird insbesondere von Salzsäure und Schwefelsäure von ersterer stark angegriffen. Gegen Salpetersäure ist es beständig, weil es passiv wird. Nützliche Verwendungen in der Technik scheinen aus diesen Gründen vorerst wenig wahrscheinlich. Dieselben Salzverfahren liefern auch bei Th, U und V verformbare Metalle. In der Bombe geben U und V duktile Körner. Das Salzverfahren ist aber auch hier vorzuziehen. Die Beschreibung dieser Ergebnisse bleibt einem anderen Bericht vorbehalten.

### Zusammenfassung

Reines Chrom lässt sich durch Reduktion des wasserfreien Chlorids oder des reinen Oxyds (aus  $\text{CrO}_3$ ) gewinnen. Man kann dabei entweder die Druckreduktion in der Bombe anwenden, wobei die Chromverbindung mit zweimal destilliertem Calcium in Form von Preßlingen zur Umsetzung gebracht wird. Hierbei entstehen Metallkörner bis zu Bohnengröße, die in allen Fällen warm schmiedbar sind. Diese Körner lassen aber die weitere Verarbeitung auf regelmäßig geformte Walzkörper nicht zu, weil sie sich nicht brikettieren

lassen. Nimmt man die Reduktion mit Calcium, nach dem Vorschlag von MARDEN in Salzsäure, beispielsweise Calciumchlorid, vor, so findet keine Drucksteigerung statt, und man erhält briquettables Pulver. Man kann entweder in einer leichten, geschlossenen Bombe an der Luft erhitzen (nach MARDEN), wobei die Bombe den Luftabschluß besorgt. Besser aber verfährt man nach dem oben beschriebenen Verfahren, wonach die Reduktion des Chromoxyds mit Ca innerhalb einer Ba-Chlorid-Ca-Chloridschmelze erfolgt, unter Verwendung eines offenen Tiegels, der durch Hochfrequenz unter Argon erhitzt wird. Das nach Lösen mit salpetersäurehaltigem Wasser gewonnene Pulver wird ein zweites Mal mit Salz und wenig Calcium reduziert, um restliche Oxyde zu beseitigen. Es läßt sich nach dem Pressen bei  $1300^{\circ}$  im Hochvakuum entgasen, und wird unter geringem Argondruck bei  $1600-1700^{\circ}$  dicht gesintert. Der Sinterkörper ist bei  $1250^{\circ}$  walzbar. Man erhitzt ihn in einer Chlorbariumschmelze unter Benützung eines Nichromtiegels. Das gewalzte Cr ist bei Zimmertemperatur spröde, und wird bei mäßiger Erhitzung verformbar. Es hat die Brinellhärte von etwa 150 im angelassenen Zustand. Die große Flüchtigkeit im Hochvakuum und die starke Angreifbarkeit durch die meisten Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, lassen vermutlich nur wenige Nutzanwendungen zu.

**Luxemburg, Laboratorium Bel'Air.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1935.

## Über die Hydratation von Ionen

Von O. SCHMITZ-DUMONT

Mit einer Figur im Text

Der Zustand gelöster Elektrolyte ist ein Problem, das höchstes Interesse beansprucht und dem auch in jüngster Zeit zahlreiche Arbeiten gewidmet sind. Sofern man sich auf wäßrige Lösungen beschränkt, kann man sagen, daß beim Lösen eine Hydratation der Ionen erfolgt, ein Vorgang, durch den die Ionentrennungsenergie geliefert wird. Wie sich aber die Hydratation im einzelnen vollzieht, kann nur vermutet werden. Ziehen wir nur solche Elektrolyte in Betracht, deren Kristallgitter sich aus Ionen aufbaut (Elementar- oder Komplexionen), die in wäßriger Lösung in gleicher Form, wenn auch in hydratisiertem Zustand, bestehen, so ergeben sich vom koordinationschemischen Standpunkt aus gesehen folgende Problemstellungen:

1. Elementarionen betreffend: Wie groß ist die Zahl der sich direkt an das Ion, also in erster Koordinationssphäre, anlagern den Wassermoleküle? Man kann diese Wassermoleküle auch als komplex gebunden bezeichnen und ihre Anzahl gleichsetzen mit der Koordinationszahl des betreffenden Ions unter den in der Lösung vorhandenen Bedingungen.

Diese geometrische Betrachtungsweise erscheint nur dann zweckmäßig, wenn es sich um wohldefinierte Aquokomplexe von einer gewissen Starrheit handelt. Sind dagegen die das Ion direkt umgebenden Wassermoleküle teilweise in dauernder Bewegung begriffen, so daß sich nicht nur ihre gegenseitige Lage, sondern auch ihre Zahl ständig ändert, wird man auf die Angabe einer definierten Koordinationszahl verzichten müssen und im Sinne von H. Ulich<sup>1)</sup> solche Wassermoleküle als komplex gebunden ansehen, die gegenüber den übrigen Hydratwassermolekülen relativ viel fester gebunden sind, oder anders ausgedrückt, eine großenordnungsmäßig längere Verweilzeit in der Wirkungssphäre des Ions besitzen.

2. Betreffend Komplexionen mit einem Zentralatom als Koordinationszentrum: Erfolgt die Hydratation durch An-

<sup>1)</sup> H. Ulich, Z. phys. Chem. (A) 168 (1934), 141; Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik 6, Abschn. II, B, 1933.

lagerung von Wassermolekülen ausschließlich in zweiter Sphäre, also durch direkte Umhüllung des ganzen Komplexions, oder treten unter Umständen die Wassermoleküle zunächst in die erste Koordinationsphäre neben die bereits vorhandenen Liganden, also in eine direkte Bindung mit dem Zentralatom? In letzterem Falle würde die Koordinationszahl des Zentralatoms beim gelösten Komplex eine höhere sein als im festen Zustand der Komplexverbindung.

H. BRINTZINGER<sup>1)</sup> hat eine Methode entwickelt, um Ionen-gewichte in wäßrigen Lösungen von Elektrolyten zu ermitteln. Sie beruht auf der Bestimmung der Dialysenkoeffizienten der betreffenden Ionen. H. BRINTZINGER weist darauf hin, daß seine Methode tiefere Einblicke in den Zustand gelöster Elektrolyte ermöglicht. Außer der Gesamthydratation sollen sich auch die Zahl der komplex gebundenen Wassermoleküle ermitteln lassen<sup>2)</sup>. Aus den Dialysenkoeffizienten an sich kann nicht auf die innere Struktur der gesamten Hydrathülle geschlossen werden. In der Tat kann im folgenden gezeigt werden, daß es unmöglich ist, nach dem von H. BRINTZINGER eingeschlagenen Rechenverfahren beides zugleich, die Gesamthydratation und die Zahl der komplex gebundenen Hydratwasser-moleküle, zu ermitteln.

I. Die Dialysenmethode gestattet nach H. BRINTZINGER, Aussagen über die Gesamthydratation zu machen. Es gilt die Gleichung (1)  $M_x = \left(\frac{\lambda}{\lambda_x}\right)^2 M_B$ : darin bedeutet  $M_B$  das Gewicht eines Bezugsions  $B$ ,  $\lambda$  dessen Dialysenkoeffizienten und  $M_x$  das Gewicht des zu untersuchen-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 33; H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 172, 177.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER u. CH. RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 113; H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 101, 106. Der Begriff „komplex gebundene Hydratwassermoleküle“ wird von H. BRINTZINGER nicht scharf definiert. Er berechnet bei gewissen Ionen (z. B.  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) für die Zahl der komplex gebundenen Wassermoleküle den Wert Null. Da H. BRINTZINGER diesem Ergebnis eine Realität zuschreibt, ist anzunehmen, daß er im Sinne von H. Ulich die besonders fest an einem Ion haftenden Wassermoleküle als komplex gebunden ansieht. Bei der rein koordinativen Betrachtungsweise müßte man alle in erster Koordinationsphäre befindlichen Hydratwassermoleküle zum Aquokomplex zählen. Da sich bei jedem hydratisierten Ion Hydratwassermoleküle in erster Sphäre, wenn auch noch so locker gebunden, befinden, kann ihre Anzahl sinngemäß niemals den Wert Null besitzen. Dieser Abhandlung soll daher die von H. Ulich gegebene Definition der komplexen Hydratwassermoleküle zugrunde gelegt werden.

den Ions X mit seinem Dialysenkoeffizienten  $\lambda_x$ . Setzt man für  $M_B$  das Gewicht eines hydratisierten Ions ein (z. B.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 328$ ) und bestimmt seinen Dialysenkoeffizienten sowie den des Ions X, so liefert Gleichung (1) nach H. BRINTZINGER das Gewicht  $M_x$  einschließlich der gesamten Hydrathülle, woraus sich der Hydratationsgrad ergibt.

Das Gewicht  $M_x$  des hydratisierten Ions X läßt sich auffassen als eine Summe

$$M_x = (M_x' + y_x) + m_x; \quad (2)$$

hierin bedeutet  $M_x'$  das Gewicht des nicht hydratisierten Ions X,  $y_x$  das Gewicht der direkt komplex gebundenen Wassermoleküle und  $m_x$  das Gewicht der restlichen Hydrathülle. Unter Hydrathülle schlechthin soll das Hydratwasser ausschließlich der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle verstanden werden.  $M_x' + y_x$  ist also das Gewicht des Aquokomplexes. Aus dem Dialysenkoeffizienten läßt sich ohne weiteres  $y_x$  und  $m_x$  nicht ermitteln, wenn für ersteren nur die ganze Summe  $M_x' + y_x + m_x$  maßgebend ist. H. BRINTZINGER macht nun die nicht näher begründete Annahme, daß sich das Gewicht  $M_x' + y_x$  des Aquokomplexions und daraus auch  $y_x$  ergibt, wenn man in Gleichung (1) für  $M_B$  statt des Gewichtes des hydratisierten Bezugsions das Gewicht  $M_B'$  des wasserfreien Bezugsions (z. B.  $\text{S}_2\text{O}_3 = 112$ ) einsetzt. Danach wird das Gewicht des hydratisierten Bezugsions aufgefaßt als Summe

$$M_B = M_B' + n_B, \quad (3)$$

worin  $M_B'$  das Gewicht des nicht hydratisierten Bezugsions und  $n_B$  das Gewicht seines gesamten Hydratwassers bedeutet. Einerseits gilt also die Beziehung [Gleichung (1), (2) und (3) kombiniert]:

$$M_x' + y_x + m_x = f^2(M_B' + n_B); \quad f = \frac{\lambda}{\lambda_x}. \quad (4)$$

Andererseits soll nach H. BRINTZINGER auch die Gleichung

$$M_x' + y_x = f^2 M_B' \quad (5)$$

Gültigkeit haben. Aus (4) und (5) ergibt sich:

$$\frac{M_x' + y_x + m_x}{M_B' + n_B} = \frac{M_x' + y_x}{M_B'}$$

Daraus folgt:

$$m_x = \frac{n_B}{M_B'} (M_x' + y_x) \quad (6)$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{M_B'}{n_B} = \frac{(M_x' + y_x)}{m_x} \quad (6a)$$

Wenn H. BRINTZINGER's Rechenverfahren zur Ermittlung von  $m_x$  bzw.  $y_x$  gangbar sein soll, so ergibt sich nach Gleichung (6) die paradox erscheinende Forderung einer direkten Proportionalität zwischen dem Gewicht  $m_x$  der Hydrathülle und dem Gewicht  $M_x' + y_x$  des Aquokomplexes. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Bedingung wird besonders auffällig in den Fällen, bei denen H. BRINTZINGER für  $y_x$  den Wert Null findet. Gleichung (6a) nimmt dann die Form

$$\frac{M_B'}{n_B} = \frac{M_x'}{m_x} \quad (6b)$$

an. Dieser Proportion ist zu entnehmen, daß der Hydratationsgrad aller Ionen, die nach H. BRINTZINGER kein komplex gebundenes Wasser enthalten, ausschließlich vom Ionengewicht bestimmt wird und z. B. mit der Ladung des Ions direkt nichts zu tun hat. Der durch Gleichung (6) zum Ausdruck gebrachte Zusammenhang entbehrt jeder inneren Begründung und muß als ganz unwahrscheinlich betrachtet werden.

II. Man könnte nun folgende zwei Standpunkte einnehmen:

1. Der Dialysenkoeffizient wird in erster Linie außer vom Gewicht  $M_x'$  des Ions von dem Gewicht  $y_x + m_x$  des gesamten Hydratwassers bestimmt, so daß Gleichung (4) volle Gültigkeit besitzt. Dann muß man sagen, daß H. BRINTZINGER nach Gleichung (5) eine Größe berechnet

$$U_x = f^2 M_B', \quad (7)$$

deren physikalische Bedeutung vorerst durchaus unklar ist, und die Behauptung, daß

$$U_x - M_x' = y_x \quad (8)$$

(komplex gebundenes Hydratwasser) ist, wäre unbegründet.

Was die Gesamthydratation  $y_x + m_x = n_x$  anbelangt, die sich nach Gleichung (4) berechnet zu

$$n_x = f^2 (M_B' + n_B) - M_x', \quad (9)$$

so ist zu berücksichtigen, daß man den Resultaten nur dann einen realen Wert beimessen kann, wenn die Hydratation  $n_B$  des Bezugsions ganz sicher bekannt ist. Die Einsetzung eines willkürlichen Wertes für  $n_B$  könnte hinsichtlich der relativen Hydratation der Ionen ein ganz falsches Bild ergeben. Es liegt im Wesen der Gleichung (9), daß sich für eine Reihe untersuchter Ionen (1, 2, 3, ...) das Verhältnis  $(n_1 : n_2 : n_3 : \dots)$  der  $n_x$ -Werte mit dem für  $n_B$  eingesetzten Wert ändern muß.

2. Für den Dialysenkoeffizienten ist in erster Annäherung nur das Gewicht  $M_x' + y_x$  des Ions ohne Hydrathülle maßgebend. Dann gilt im wesentlichen Gleichung (5) unter der Voraussetzung, daß

dem Bezugssion kein komplex gebundenes Hydratwasser eigen ist<sup>1)</sup>, wobei unter Umständen  $y_x = 0$  sein kann. Hiermit würde jedoch die nach Gleichung (4) zu berechnende Größe

$$Q_x = f^2 (M_B' + n_B) \quad (10)$$

den ihr von H. BRINTZINGER gegebenen Sinn<sup>2)</sup> verlieren, das heißt, sie dürfte nicht mit dem Gewicht  $(M_x' + y_x + m_x)$  des Ions mit gesamter Wasserhülle identifiziert werden, da anderenfalls auch hier wieder die paradoxe Beziehung (6) Gültigkeit haben müßte.

Die unter 1. formulierte Annahme ist sicher die allgemein zutreffendere. Statt Gleichung (4) schreiben wir:

$$M_x' + n_x = f^2 (M_B' + n_B), \quad (11)$$

worin  $n_B$  das Gewicht des gesamten Hydratwassers des Bezugssions und  $n_x$  das des Ions  $X$  bedeutet. Ebenso wie man die Hydratwasser-moleküle des Ions  $X$  unterteilt in komplex gebundene und in der Hydrathülle befindliche, muß man das Hydratwasser des Bezugssions in der gleichen Weise unterteilen<sup>3)</sup>; danach gilt:

$$n_x = y_x + m_x \quad (12)$$

und

$$n_B = y_B + m_B. \quad (12a)$$

Die Differenz (13)  $n_x - y_x = m_x$  ist nun nicht etwa gleichbedeutend mit dem Gewicht der gesamten ausschließlich in der Hydrathülle befindlichen Wassermoleküle, sofern man zu letzteren diejenigen Wassermoleküle zählt, welche noch merkbar in elektrostatischer Wechselbeziehung mit dem Ion  $X$  stehen, also hemmend auf die Dialyse des Ions wirken. Denn diese Wassermoleküle sind viel schwächer an das Ion  $X$  gebunden, besitzen großenordnungsmäßig eine viel geringere Verweilzeit in der Wirkungssphäre des Ions, als die komplex gebundenen Wassermoleküle. Daher wirken erstere in viel geringerem Maße hemmend auf die Dialyse des Ions. Dieser Unterschied kommt beim Ersatz von  $n_x$  durch die Summe  $y_x + m_x$  gar nicht zum Ausdruck, so daß in Wirklichkeit das Gewicht  $m_x$  und damit auch  $n_x$  größer sein muß, als es sich auf Grund des Dialysenkoeffizienten berechnet. Durch die Anwendung der Gleichung (11) wird die größere Anzahl der wenig Einfluß ausübenden Wassermoleküle der Hydrathülle ersetzt

<sup>1)</sup> Falls das Bezugssion komplex gebundenes Hydratwasser besitzt, muß Gleichung (5) folgendermaßen geschrieben werden:  $M_x' + y_x = f^2 (M_B' + y_B)$ ;  $y_B$  = Gewicht des komplex gebundenen Hydratwassers vom Bezugssion.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 109.

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER macht die Annahme, daß die als Bezugssionen dienenden Thiosulfat- und Chromationen kein komplex gebundenes Hydratwasser besitzen. Obwohl hierfür noch kein bündiger Beweis vorliegt, so kann diese Annahme doch als wahrscheinlich betrachtet werden im Hinblick auf die bei gewissen Komplexionen unter Bezugnahme auf das wasserfreie Thiosulfation erhaltenen Ionengewichte (vgl. den folgenden Abschnitt III).

durch eine geringere Zahl von Wassermolekülen, deren jedes einzelne bezüglich der hemmenden Wirkung auf die Dialysengeschwindigkeit gleichzusetzen ist einem komplex gebundenen Wassermolekül. Diese Verhältnisse finden ihren mathematischen Ausdruck in folgender Gleichung:

$$m_e \cdot W_e = m_x \cdot W_y, \quad (14)$$

worin  $m_e > m_x$  [ $m_e$  = effektives Gewicht der Hydrathülle;  $W_e$  = effektive mittlere Wirkung eines Wassermoleküls der Hydrathülle auf die Dialysengeschwindigkeit;  $W_y$  = entsprechende Wirkung eines komplex gebundenen Wassermoleküls;  $m_x$  = Gewicht der fiktiven Hydrathülle ausschließlich des komplex gebundenen Hydratwassers, nach den Gleichungen (11) und (13) zu berechnen].

III. Bei großräumigen Komplexionen, die nur wenig hydratisiert sind und kein komplex gebundenes Hydratwasser besitzen, scheinen die Dialysenkoeffizienten in erster Annäherung nur von dem Gewicht  $M_x'$  des nichthydratisierten Ions bestimmt zu werden. Daraufhin weisen die Untersuchungen H. BRINTZINGER's über die Ionengewichte zahlreicher Komplexionen<sup>1)</sup>. Nach Gleichung (7) wurden Ionengewichte  $U_x$  errechnet, die meist mit denen der üblichen Formulierungen in Einklang stehen. Dies ist z. B. bei den Rhodanometallionen der Fall<sup>2)</sup>. Da für die Auswertung das Thiosulfation als Bezugssion herangezogen wurde, so ist zu schließen, daß auch für dessen Dialysenkoeffizienten die gesamte Hydrathülle ohne Belang ist<sup>3)</sup>. Damit in Widerspruch scheint auf den ersten Blick die Tatsache zu stehen, daß sich nach Gleichung (5) für das Thiosulfation auf Grund seines Dialysenkoeffizienten ein sehr hohes Ionengewicht ( $M_x' + y_x$ ) = 490 errechnet, wenn man als Bezugssion das Jodion benutzt ( $M_B' = 126,9$ ). Man müßte diesen Befund im Sinne H. BRINTZINGER's so deuten, daß in wäßriger Lösung das Thiosulfation etwa 21 komplex gebundene Hydratwassermoleküle ( $y_x = 378$ ) besitzt. Nun ist die Gültigkeit der Ausgangsgleichung (1) ganz sicher nur für Reihen von ähnlich gebauten Molekülen und Ionen erwiesen<sup>4)</sup>. Wahrscheinlich dürfen die Dialysenkoeffizienten von Elementarionen einerseits und von Komplexionen andererseits gar nicht in der durch Gleichung (1) zum Ausdruck gebrachten Weise in Beziehung gesetzt werden. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es plausibel, daß bei Verwendung des Thiosulfations als Bezugssion nach Gleichung (7) ( $M_B' = 112$ ) für zahlreiche Komplexionen Gewichte gefunden werden, die mit den formelmäßigen hinreichend überein-

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 106.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 106.

<sup>3)</sup> Dementsprechend würde das Thiosulfation kein komplex gebundenes Hydratwasser besitzen (vgl. Anmerkung 3, S. 37).

<sup>4)</sup> Vgl. G. JANDER u. H. SCHULZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1935), 238.

stimmen, während sich für manche Elementarionen (z. B.  $J'$ ,  $Rb'$ ,  $Cs'$ ) viel zu niedrige Gewichte ergeben. Aus diesem Grunde sollen im folgenden die bei Elementarionen und Komplexionen von H. BRINTZINGER erhaltenen Befunde voneinander getrennt behandelt werden.

IV. Elementarionen. Wir gehen von der sicher zutreffenden Annahme aus, daß der Dialysenkoeffizient mitbestimmt wird sowohl von dem Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen als auch von dem Gewicht  $m_x$  des in der Hydrathülle befindlichen Wassers, so daß Gleichung (11) volle Gültigkeit besitzt. Nach den vorangehenden Darlegungen des Abschnittes II ist die physikalische Bedeutung der künftig mit  $Y$  zu bezeichnenden Differenz

$$U_x - M_x' = Y \quad (15)$$

( $U_x$  aus Gleichung (7);  $M_x'$  = Gewicht des nichthydratisierten Ions  $X$ ) völlig unklar; es kann aber nach dem bereits Gesagten behauptet werden, daß  $Y$  keinesfalls gleichzusetzen ist mit dem Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen Wassers. Bei den Ionen  $Rb'$ ,  $Cs'$  und  $J'$  ergeben sich negative  $Y$ -Werte, wenn man in Gleichung (7) das Gewicht ( $M_B' = 112$ ) des wasserfreien Thiosulfations als Bezugssion einsetzt. Im Hinblick darauf hat H. BRINTZINGER nunmehr das Jodion, welches die geringste Hydratation zeigt, als Bezugssion verwendet<sup>1)</sup>. Nur müßte man dann im Sinne H. BRINTZINGER's konsequenterweise den Schluß ziehen, daß die nach den Gleichungen (7) und (15) zu berechnende Größe  $Y$  dem Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen Hydratwassers gleichzusetzen wäre, wenn man das Gewicht ( $M_B' = 126,9$ ) des wasserfreien Jodions als Bezugssion in Gleichung (7) einsetzen würde; denn es ist nicht einzusehen, warum nur unter Bezugnahme auf das Thiosulfat- oder Chromation das Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen Hydratwassers ermittelt werden könnte. Setzt man aber in Gleichung (7) für  $M_B'$  das Gewicht des wasserfreien Jodions ein, so ergeben sich bei den Elementarionen so hohe Gewichte ( $Y$ ) des Hydratwassers, daß schon deshalb ihre Identifikation mit dem Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen Hydratwassers ausgeschlossen erscheint<sup>2)</sup>. Wollte man  $Y = y_x$  setzen, so

<sup>1)</sup> Wohl vergleicht H. BRINTZINGER die Dialysenkoeffizienten der einzelnen Ionen direkt mit dem Dialysenkoeffizienten des Thiosulfations, setzt aber in Gleichung (11) für  $(M_B' + n_B)$  das Gewicht  $S_2O_3 \cdot 21H_2O = 490$  ein, so daß sich beim Jodion für  $n_x$  der Wert Null ergibt; damit wird dasselbe erreicht, wie wenn man das Jodion als Bezugssion verwendet und in Gleichung (7) für  $M_B'$  das Gewicht des wasserfreien Jodions einsetzt.

<sup>2)</sup> Vgl. die von H. Ulich aus den Ionenbeweglichkeiten berechneten viel niedrigeren Hydratationszahlen; Z. phys. Chem. (A) 168 (1934), 141.

müßte außerdem auch bei Verwendung des Jodions als Bezugssion die im Prinzip abgelehnte Beziehung (6) gelten.

Was die Gesamthydratation der Elementarionen anbelangt, so sind die von H. BRINTZINGER berechneten Zahlen nur von beschränktem Wert, da es sehr unsicher ist, ob sie die relative Hydratation richtig wiedergeben, solange der Absolutwert der Hydratation des Bezugssions noch nicht feststeht (vgl. Abschnitt II, 1). Immerhin scheinen die Verhältnisse der Gesamthydratation ungefähr zu stimmen, da H. BRINTZINGER eine lineare Beziehung zwischen dem elektrostatischen Potential  $V$  der Ionen<sup>1)</sup> und den von ihm gefundenen Werten der Gesamthydratation festgestellt hat. Diese lineare Abhängigkeit, welche sich physikalisch begründen läßt, kann in folgende Formel gekleidet werden:

$$M_x - M_x' = n_x = \varphi V - \xi \quad (16)$$

( $M_x - M_x' = n_x$  bedeutet das Gewicht des gesamten Hydratwassers;  $\varphi$  und  $\xi$  sind die Konstanten der linearen Funktion). Allerdings ergeben sich auch einige beträchtliche Abweichungen von der linearen Funktion<sup>2)</sup>.

**V. Komplexionen.** Wir machen die im Hinblick auf die Belege H. BRINTZINGER's plausibelste Annahme, daß die Dialysenkoeffizienten der in Frage stehenden Komplexionen in erster Annäherung lediglich von dem Gewicht  $M_x'$  des nichthydratisierten Ions bestimmt werden. Bei den Rhodanometallionen ergibt sich unter Verwendung des Thiosulfat- oder Chromations als Bezugssion nach Gleichung (5) für das Gewicht  $y_x$  des komplex gebundenen Wassers der Wert Null. Bezieht man sich auf den allgemeinen Ausdruck (7), so ist die Differenz  $U_x - M_x' = Y$  ebenfalls gleich Null zu setzen. Nach den Darlegungen des Abschnittes II, 2 ist die physikalische Bedeutung der sich aus Gleichung (10) ergebenden Größe  $Q_x =$

<sup>1)</sup> Unter dem elektrostatischen Ionenpotential versteht H. BRINTZINGER den Ausdruck  $V = \frac{e \cdot z}{r}$ ;  $r$  bedeutet den Ionenradius,  $z$  die Zahl der Ladungen und  $e \cdot z$  die Gesamtladung des Ions.

<sup>2)</sup> Relativ gut fügen sich die Werte ein, die bei der Annahme einer Gesamthydratation von  $12\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen für das Thiosulfation als Bezugssion resultieren. Erhöht man die Hydratation auf  $21\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, wie dies H. BRINTZINGER konsequenterweise getan hat, so werden die Abweichungen größer. Außerdem ändert sich nicht nur, wie dies H. BRINTZINGER annimmt [Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 102], lediglich die Neigung der Geraden  $n_x = M_x - M_x' = \varphi V - \xi$ ; vielmehr muß sich auch die Konstante  $\xi$  ändern, weil sich die Verhältnisse der  $n_x$ -Werte verschoben haben (vgl. Abschnitt II, 1).

$f^2 (M_B' + n_B)$  durchaus fraglich. Nach H. BRINTZINGER soll sie gleich sein der Summe  $M_x' + n_x = M_x$ , so daß

$$Q_x - M_x' = n_x \quad (17)$$

(Gewicht des gesamten Hydratwassers) sein müßte. Nun lassen sich bei den Rhodanometallionen die nach Gleichungen (10) und (17) berechneten Größen  $(Q_x - M_x')$  als lineare Funktion des elektrostatischen Ionenpotentials darstellen. Dies würde für die tatsächliche Identität der Größe  $Q_x - M_x'$  mit dem Gewicht  $n_x$  des gesamten Hydratwassers sprechen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß diese angenäherte lineare Beziehung auf ein zufälliges Zusammentreffen zurückgeführt werden muß.

Wir gehen von der durch H. BRINTZINGER bei den Elementarionen gefundenen und physikalisch begründeten Gesetzmäßigkeit (Gleichung 16) aus, wonach das Gewicht  $M_x - M_x'$  des gesamten Hydratwassers eine lineare Funktion des elektrostatischen Potentials  $V$  des Ions ist. Falls die Größe  $Q_x$  [vgl. die Gleichungen (10) und (11)] im Sinne H. BRINTZINGER's identisch ist mit der Summe  $M_x = M_x' + n_x$ , kann man der Gleichung (16) folgende Fassung geben:

$$Q_x - M_x' = \varphi V - \xi. \quad (18)$$

Ferner sehen wir von der speziellen Bedeutung der Größen  $m_x$  und  $y_x$  (Gleichung 2) ab und führen die Entwicklung mit Hilfe der Größen  $Q_x$  [vgl. Gleichung (10)] und  $U_x = M_x' + Y$  [Gleichung (15)] durch; wir erhalten auf diese Weise statt Gleichung (6):

$$Q_x - (M_x' + Y) = \frac{n_B}{M_B'} (M_x' + Y) \quad (19)$$

oder da nach Gleichung (3)  $n_B = M_B - M_B'$ :

$$Q_x - (M_x' + Y) = \frac{M_B - M_B'}{M_B'} (M_x' + Y). \quad (19a)$$

Gleichung (18) und (19a) kombiniert ergibt:

$$V = \frac{M_B - M_B'}{\varphi M_B'} M_x' + \frac{M_B}{\varphi M_B'} Y + \frac{\xi}{\varphi} \quad (20)$$

oder abgekürzt:

$$V = a M_x' + b Y + \frac{\xi}{\varphi}. \quad (20a)$$

Wenn also die Differenz  $(Q_x - M_x')$  entsprechend der Annahme H. BRINTZINGER's mit dem Gewicht  $n_x$  des gesamten Hydratwassers identisch sein soll, so muß nach Gleichung (20a) jeweils für bestimmte

Y-Werte das Potential  $V$  eine lineare Funktion des Ionengewichtes sein. Ein innerer Zusammenhang zwischen  $V$  und dem Ionengewicht  $M_x'$  kann natürlich nicht bestehen. Trägt man die von H. BRINTZINGER für die Rhodanometallionen angegebenen  $V$ -Werte auf der Abszisse und die zugehörigen Werte für  $M_x'$  auf der Ordinate auf (Fig. 1), so erkennt man, daß tatsächlich eine angenähert lineare Beziehung zwischen  $V$  und  $M_x'$  besteht, obwohl von einer exakten Gültigkeit nicht die Rede sein kann. Die angenäherte lineare Beziehung zwischen  $V$

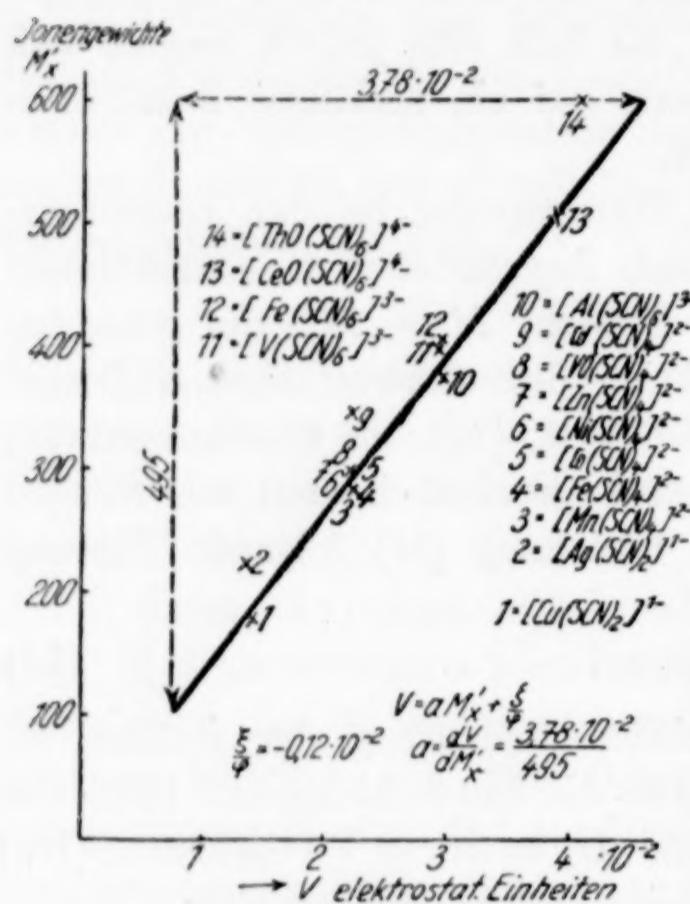


Fig. 1

und  $M_x'$  wird bei den Anionen, die ausschließlich Rhodanoreste im Komplex enthalten, dadurch bedingt, daß die Ladung mit der Zahl der Rhodanreste linear zunimmt. Lediglich die zum Silber-, Cadmium-, Thorium- und Chromkomplex gehörenden Punkte fallen heraus. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß bei der von H. BRINTZINGER auf experimenteller Grundlage graphisch dargestellten Funktion (18) die den zuletzt genannten Komplexionen zugeordneten Punkte ebenfalls herausfallen.

Für alle in Frage stehenden Rhodanometallionen ergibt sich

nach den Gleichungen (7) und (15) für  $Y$  angenähert der Wert Null, so daß in Gleichung (20a) das Glied  $bY$  fortfällt. Gleichung (20a) nimmt also folgende Form an:

$$V = a M_x' + \frac{\xi}{\varphi}. \quad (21)$$

Den konstanten Quotienten  $\xi/\varphi$  liefert die Funktion (18) für  $Q_x - M_x' = 0$ :  $\xi/\varphi = V_0$ . Dieser Wert läßt sich auf Grund experimenteller Daten graphisch ermitteln;  $V_0$  bedeutet den Abszissenabschnitt, der durch den Schnittpunkt der Geraden  $Q_x - M_x' = \varphi V - \xi$  mit der Abszissenachse festgelegt ist, wenn man  $Q_x - M_x'$  auf der Ordinate und  $V$  auf der Abszisse aufträgt.

Der Faktor  $a$  in Gleichung (21) gibt die Neigung der entsprechenden Geraden an, so daß  $a = \frac{dV}{dM_x'}$ . ( $V$  ist in elektro-

statischen Einheiten und  $M_x'$  in Atomgewichtseinheiten auszudrücken). Nach den Gleichungen (20) und (20a) gilt:

$$a = \frac{M_B - M_B'}{\varphi M_B'} = \frac{n_B}{\varphi M_B'}$$

( $n_B$  = Gewicht des gesamten Hydratwassers vom Bezugssion). Die Konstante  $\varphi$  ergibt sich aus der Funktion (18) und stellt die Neigung der entsprechenden Geraden dar, so daß  $\varphi = \frac{d(Q_x - M_x')}{dV}$  ist.

Hierbei muß die Differenz  $(Q_x - M_x')$  in Atomgewichtseinheiten und  $V$  in elektrostatischen Einheiten angegeben werden. Da  $n_B$  und  $M_B'$  gegeben sind, läßt sich  $a$  berechnen.

Bei dem vorliegenden Fall ergeben sich für die einzelnen Konstanten der Gleichung (21) folgende angenäherte Werte:

$$\frac{\xi}{\varphi} = V_0 = -0,12 \cdot 10^{-2} \quad \varphi = \frac{2150}{4,9 \cdot 10^{-2}} = 440 \cdot 10^2.$$

Die Konstanten  $V_0$  und  $\varphi$  sind aus der von H. BRINTZINGER wiedergegebenen graphischen Darstellung der Funktion (18) abgeleitet [vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111, Fig. 1]. Da das Thiosulfation als Bezugssion diente ( $n_B = 378$ ;  $M_B' = 112$ ), erhält man:

$$a = \frac{378}{440 \cdot 10^2 \cdot 112} = \frac{3,78 \cdot 10^{-2}}{495}.$$

Werden die konstanten Zahlenwerte in Gleichung (21) eingesetzt, so ergibt sich:

$$V = \frac{3,78 \cdot 10^{-2}}{495} M_x' - 0,12 \cdot 10^{-2}. \quad (22)$$

Man kann sich nun leicht überzeugen, daß die Gerade Fig. 1 zufällig angenähert die Funktion (22) wiedergibt.

Wir können also feststellen, daß die von H. BRINTZINGER bei den Rhodanometallionen gefundene lineare Beziehung zwischen dem elektrostatischen Ionenpotential  $V$  und der Größe  $(Q_x - M_x')$ , wobei  $Q_x = \left(\frac{\lambda}{\lambda_x}\right)^2 (M_B' + n_B)$  und  $M_x'$  gleich dem Gewicht des Komplexions ist, nicht zu der Annahme berechtigt, daß  $(Q_x - M_x')$  dem Gewicht  $n_x$  des gesamten Hydratwassers entspricht. Die angenäherte lineare Beziehung zwischen  $(Q_x - M_x')$  und dem elektrostatischen Ionenpotential  $V$  (Gleichung 18) besteht deshalb, weil sich zufälligerweise das Potential  $V$  als lineare Funktion des Ionen-

gewichtetes  $M_x'$  darstellen läßt, so daß Gleichung (22) angenähert numerische Gültigkeit hat<sup>1)</sup>.

Daß die Differenz  $Q_x - M_x'$  tatsächlich nicht mit  $n_x$  gleichgesetzt werden darf, geht auch aus folgendem hervor. Das  $M_x'$ ,  $V$ -Wertepaar des als Bezugssion dienenden Thiosulfations müßte sich natürlich ebenfalls auf der Geraden Fig. 1 befinden. Dem Gewicht des Thiosulfations würde ein Potential von etwa  $0,8 \cdot 10^{-2}$  elektrostatischen Einheiten entsprechen, wie es auch der von H. BRINTZINGER graphisch dargestellten Funktion  $Q_x - M_x' = \varphi V - \xi$  [Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111, Fig. 1] zu entnehmen ist auf Grund der für das Thiosulfation angenommenen Hydratationszahl. Dieser niedrige Wert ist aber ganz ausgeschlossen und steht in auffälligem Widerspruch zu den Wert von etwa  $6,0 \cdot 10^{-2}$  elektrostatischen Einheiten, wie er sich aus der von H. BRINTZINGER für Elementarionen auf experimenteller Grundlage graphisch dargestellten Funktion<sup>2)</sup>  $Q_x - M_x' = n_x = \varphi V - \xi$  ablesen läßt unter Berücksichtigung der von H. BRINTZINGER angenommenen Hydratation des Thiosulfations. Eine Überschlagsrechnung ergibt ein Potential von etwa  $3,4 \cdot 10^{-2}$  elektrostatischen Einheiten.

### Zusammenfassung

1. Es ist nicht möglich, auf Grund der Dialysenkoeffizienten von Ionen in die innere Struktur ihrer Hydrathüllen<sup>3)</sup> einzudringen.

2. Bei Elementarionen ist es möglich, nach der Dialysenmethode die Gesamthydratation zu ermitteln, sofern ein Elementarion als

<sup>1)</sup> Grundsätzlich kann man die Größe  $(Q_x - M_x')$  nicht verwenden, um mit Hilfe der Gleichung (18) das Potential  $V$  und daraus den Ionenradius  $r = \frac{z \cdot e}{V}$  zu berechnen. Bei den Rhodanometallionen muß diese Rechnung allerdings annähernd richtige Ionenradien liefern, da zufälligerweise die Funktion (18) ungefähre Gültigkeit hat. Abgesehen davon sind die von H. BRINTZINGER (Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 111) aus dem Hydratationsgrad —  $H$  = Zahl der Hydratwassermoleküle — errechneten Ionenradien der Rhodanometallionen wahrscheinlich infolge eines Versehens viel zu niedrig angegeben. Die dort in Fig. 1 wiedergegebene graphische Darstellung entspricht etwa der Funktion  $V = \frac{z \cdot e}{r} = 4,1 \cdot 10^{-4} \cdot H - 0,12 \cdot 10^{-2}$ , so daß sich z. B. für das Ion  $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$  mit  $H = 53$  ein Ionenradius von  $4,65 \text{ \AA}$  statt  $1,19 \text{ \AA}$  berechnet.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 124, Fig. 1; 223 (1935), 104, Fig. 1.

<sup>3)</sup> In die Hydrathülle ist hier nicht nur das elektrostatisch, sondern auch das komplex gebundene Hydratwasser einzubeziehen.

Bezugsion verwendet wird und die Gesamthydratation des letzteren bekannt ist. Dagegen ist es ausgeschlossen, Angaben über die Zahl der komplex gebundenen Hydratwassermoleküle zu machen. Die physikalische Bedeutung der von H. BRINTZINGER nach den Gleichungen (7) und (15) berechneten Größe  $Y = \left(\frac{\lambda}{\lambda_x}\right)^2 M_B' - M_x'$ <sup>1)</sup>, die nach seinen Anschauungen gleichzusetzen ist mit dem Gewicht  $y_x$  des ausschließlich komplex gebundenen Hydratwassers, ist durchaus unklar.

3. Ergeben sich bei Komplexionen nach der Dialysenmethode mit Thiosulfat- oder Chromation als Bezugsion Ionengewichte  $M_x'$ , die der üblichen Formulierung entsprechen, wenn man das Gewicht  $M_B'$  des wasserfreien Bezugsions in Rechnung setzt, so ist es unmöglich, nach dem von H. BRINTZINGER eingeschlagenen Wege die Gesamthydratation zu berechnen, d. h. die Größe  $Q_x = \left(\frac{\lambda}{\lambda_x}\right)^2 (M_B' + n_B)^2$ <sup>2)</sup> darf nicht mit dem Gewicht  $M_x' + n_x$  des hydratisierten Komplexions identifiziert werden. Die Bedeutung der Größe  $Q_x$  bleibt unklar.

<sup>1)</sup> Es bedeutet  $M_B'$  und  $M_x'$  das formelgemäße Gewicht des Bezugsions bzw. des untersuchten Ions,  $\lambda$  und  $\lambda_x$  die entsprechenden Dialysenkoeffizienten.

<sup>2)</sup>  $(M_B' + n_B)$  bedeutet das Gewicht des hydratisierten Bezugsions.

**Bonn, Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes.**

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1935.

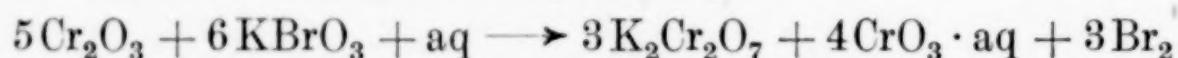
## Über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. II.

### Die Autokatalyse im Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat und der Einfluß der Bromide als Lösungskomponenten

Von RAGNAR LYDÉN

Mit 2 Figuren im Text

In einem früher veröffentlichten Aufsatz habe ich über die Reaktion zwischen Chrom(3)-oxyd und Alkalibromatlösungen berichtet<sup>1)</sup>. Die im erwähnten Aufsatz ausgesprochene Annahme, daß die Auflösung des Chrom(3)-oxyds autokatalytisch verlaufen sollte, hat sich auch als richtig erwiesen. Bei Zimmertemperatur geschieht die Auflösung des Chrom(3)-oxyds anfangs ziemlich träge, nimmt aber an Geschwindigkeit schnell zu, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht. Die graphischen Darstellungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Bromatkonzentrationen zeigen einen typisch autokatalytischen Verlauf der Umsetzung. Die Ausgangsstoffe, Chrom(3)-oxyd und Bromat, sind anfangs in einer Menge vorhanden, die der Umsetzungsgleichung



entspricht. Da bei der Umsetzung ein stetiges Wachsen der Wasserstoffionenkonzentration stattfindet, ist es selbstverständlich, daß diese die Autokatalyse bewirken. In einer anfangs mit einer winzigen Menge Alkalihydroxyd oder -carbonat versetzten Bromatlösung konnte weder bei Zimmertemperatur, noch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eine Auflösung des Chrom(3)-oxydes beobachtet werden, wenn auch die Versuchsdauer mehrere Tage betrug. Hierbei sei bemerkt, daß die von STORER<sup>2)</sup> und GIBBS<sup>3)</sup> gemachte Beobachtung, daß die Chromiverbindungen in siedenden Lösungen von Alkalihydroxyden beim Hinzufügen von Brom zu sechswertigem Chrom oxydiert werden, von den genannten Autoren

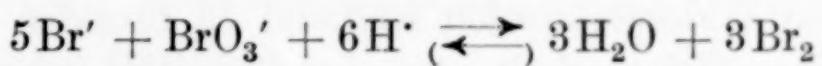
<sup>1)</sup> R. LYDÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 28.

<sup>2)</sup> F. H. STORER, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **4** (1857/1860), 338.

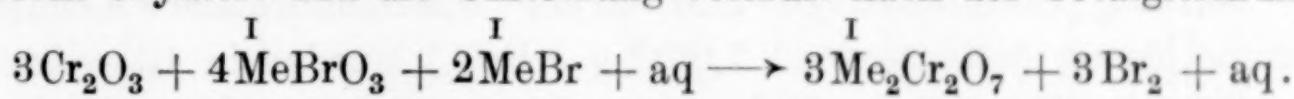
<sup>3)</sup> W. GIBBS, Am. Journ. Science [3] **5** (1872), 113; Jahresber. **1873**, 938.

unrichtig als eine Oxydationswirkung des entstandenen Bromates gedeutet worden ist. Von mir angestellte Versuche, wobei eine stark kaliumhydroxydalkalische Chromisulfatlösung mit Kaliumbromat gekocht wurde, haben erwiesen, daß das Bromat unter genannten Voraussetzungen keine Oxydationswirkung ausübt. Bei den von STORER und GIBBS angestellten Versuchen handelt es sich um die Oxydationswirkung des primär entstandenen Hypobromits, das als ein in alkalischer Lösung anwendbares Oxydationsmittel für die Überführung der Chromiverbindungen in Chromat bekannt ist.

Da die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds in anfangs vollkommen neutralen Alkalibromatlösungen eintritt, um allmählich durch die bei der Umsetzung entstehenden Wasserstoffionen katalysiert zu werden, ist es anzunehmen, daß eine Unterdrückung der Wasserstoffionenkonzentration eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Es schien daher zweckmäßig, Alkalibromid als Reaktionskomponente hinzuzufügen, da die Wasserstoffionen in einer Bromat und Bromid enthaltenden Lösung gemäß der Gleichung



größtenteils verschwinden. Daß sich die Auflösung des Chrom(3)-oxyds auch unter genannten Bedingungen vollzieht, wurde experimentell bestätigt. Dabei wird das Bromion selbstverständlich zu freiem Brom oxydiert und die Umsetzung verläuft nach der Totalgleichung



Die hierbei beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist auf Grund obenerwähnter Tatsachen natürlich bedeutend geringer als in Abwesenheit von Bromid. Die Umsetzung geschieht aber recht schnell bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Die bei Zimmertemperatur angestellten Versuche zeigten auch einen merkbar auto-katalytischen Verlauf, der auf die saure Reaktion des entstehenden Bichromates zurückzuführen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der oxydativen Auflösung des Chrom(3)-oxyds in Bromatlösungen hängt sowohl von der Konzentration der Bromatlösung, als auch von der Oberflächengröße des Chrom(3)-oxyds ab. Obwohl bei dem Fortschritt der Umsetzung die Konzentration der Bromatlösung abnimmt, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der katalytischen Wirkung der entstehenden Wasserstoffionen bis zu einem bestimmten Punkte, bei welchem sich die Konzentrationsabnahme geltend macht und eine Verlangsamung der Umsetzung zur Folge hat.

## Experimentelle Resultate

### I. Die Autokatalyse im Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat-aq

Um den autokatalytischen Verlauf der Umsetzung im System Chrom(3)-oxyd-Bromat-aq nachzuweisen, wurden die Reaktionskomponenten in mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Glasröhren in einer Schüttelmaschine ununterbrochen geschüttelt. Um eine gleichmäßige Suspension des Chrom(3)-oxyds in der Bromatlösung zu erreichen, wurde noch in jedes Rohr eine Glasperle eingeführt. Nach bestimmten, unten angegebenen Reaktionszeiten wurde das ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd abfiltriert, erst, bis das Filtrat bromatfrei geworden war, mit kaltem und zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen und nach dem Glühen im Porzellantiegel gewogen. Alle hier beschriebenen Versuche wurden bei konstanter Temperatur ( $24^{\circ}$ ) gemacht. Das bei den Versuchen verwendete Chrom(3)-oxyd wurde durch Erhitzen von analysenreinem Ammoniumbichromat dargestellt, und das so erhaltene Oxyd wurde weiter mit heißem Wasser ausgekocht und nach dem Abfiltrieren im elektrischen Widerstandsofen während 12 Stunden auf  $1100^{\circ}$  erhitzt. Auf diese Weise erhält man das Chrom(3)-oxyd in der Form eines staubfeinen Pulvers.

#### Versuchsreihe 1. ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{KBrO}_3$ -aq)

0,760 g Chrom(3)-oxyd und  $20 \text{ cm}^3$  0,3-molnormaler Kaliumbromatlösung (entsprechend 1,0021 g  $\text{KBrO}_3$ ) wurden in Glasröhren geschüttelt. Das in den Röhren ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd wurde nach unten angegebener Reaktionsdauer abfiltriert und gewogen. Die Analysenresultate ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
24	0,7335	96,51	0,0265	3,49
48	0,6648	87,47	0,0952	12,53
72	0,4426	58,24	0,3174	41,76
96	0,2410	31,71	0,5190	68,29
120	0,1920	25,26	0,5680	74,74
144	0,1627	21,41	0,5973	78,59
168	0,1470	19,34	0,6130	80,66
192	0,1348	17,74	0,6252	82,26
216	0,1276	16,79	0,6324	83,21
240	0,1221	16,07	0,6379	83,93

#### Versuchsreihe 2. ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{NaBrO}_3$ -aq)

a) 0,760 g Chrom(3)-oxyd und  $20 \text{ cm}^3$  0,3-molnormaler Natriumbromatlösung (entsprechend 0,9055 g  $\text{NaBrO}_3$ ) wurden in Glasröhren

geschüttelt. Wie im vorigen Falle wurde das nach bestimmter Reaktionsdauer ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd abfiltriert und gewogen. Hierbei erhielt man folgende Resultate:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
24	0,7442	97,92	0,0158	2,08
48	0,6992	92,00	0,0608	8,00
72	0,5824	76,58	0,1776	23,42
96	0,3284	43,21	0,4316	56,79
120	0,2538	33,39	0,5062	66,61
144	0,2134	28,08	0,5466	71,92
168	0,1767	23,25	0,5833	76,75
192	0,1588	20,89	0,6012	79,11
216	0,1447	19,04	0,6153	80,96
240	0,1272	16,74	0,6328	83,26

b) Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in der vorigen Reihe, nur mit dem Unterschied, daß hier 0,760 g Chrom(3)-oxyd mit  $10 \text{ cm}^3$  0,6-molnormaler Natriumbromatlösung (entsprechend 0,9055 g  $\text{NaBrO}_3$ ) zusammengebracht wurde. Folgende Versuchsergebnisse wurden erhalten:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
8	0,7418	97,61	0,0182	2,39
16	0,5821	76,59	0,1779	23,41
20	0,3940	51,84	0,3660	48,16
24	0,1718	22,61	0,5882	77,39
48	0,1034	13,61	0,6566	86,39
72	0,0839	11,04	0,6761	88,96
96	0,0757	9,96	0,6843	90,04
120	0,0670	8,82	0,6930	91,18
144	0,0618	8,13	0,6982	91,87

c) Die folgenden Versuche wurden mit 0,760 g Chrom(3)-oxyd und  $5 \text{ cm}^3$  1,2-molnormaler Natriumbromatlösung (entsprechend 0,9055 g  $\text{NaBrO}_3$ ) angestellt. Die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds geschah in der recht konzentrierten Bromatlösung sehr schnell, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
2	0,7483	98,46	0,0117	1,54
3	0,7340	96,58	0,0260	3,42
4	0,5710	75,13	0,1890	24,87
6	0,1736	22,84	0,5864	77,16

## Fortsetzung

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
8	0,1187	15,62	0,6413	84,38
12	0,0980	12,89	0,6620	87,11
16	0,0816	10,74	0,6784	89,26
20	0,0702	9,24	0,6898	90,76
24	0,0571	7,51	0,7029	92,49
48	0,0416	5,47	0,7184	94,53
72	0,0379	4,99	0,7221	95,01

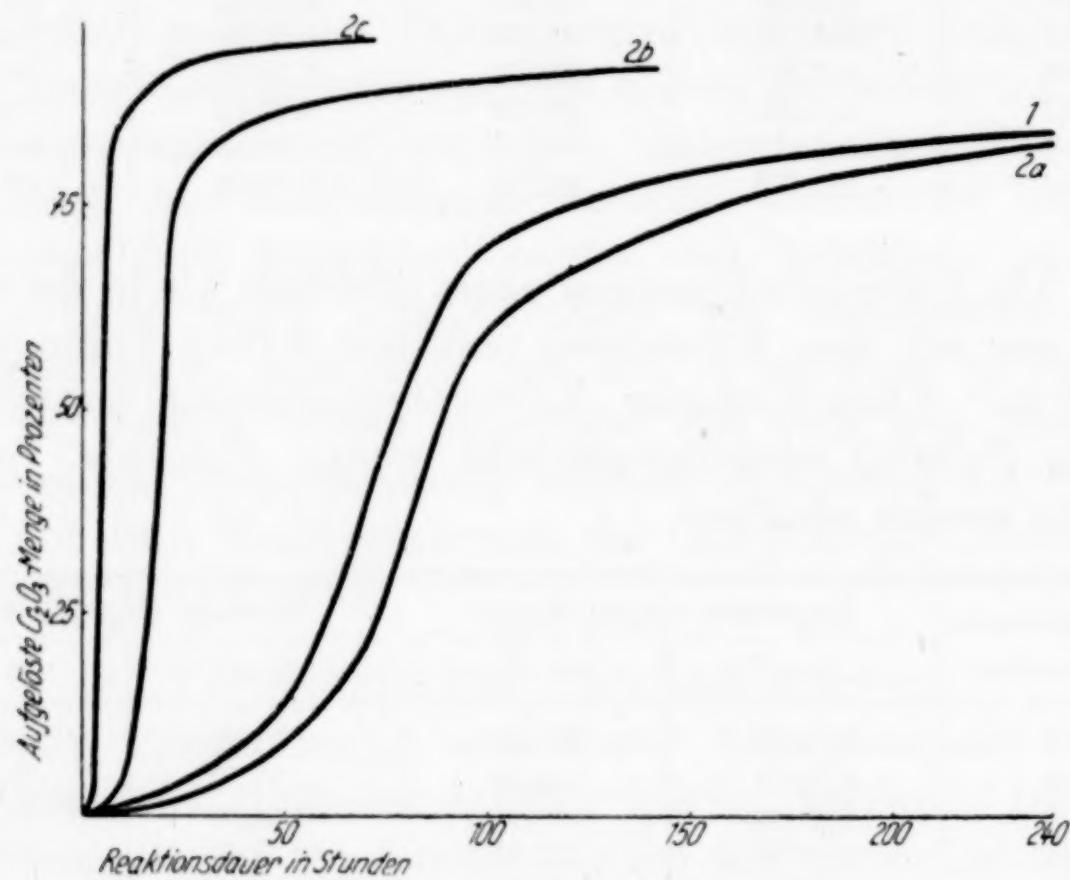


Fig. 1. Graphische Darstellung des autokatalytischen Reaktionsverlaufes in den Systemen  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-KBrO}_3\text{-aq}$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-NaBrO}_3\text{-aq}$

Die zu den Versuchsreihen 1 und 2a benutzten Kalium- bzw. Natriumbromatlösungen zeigen, obwohl ihre Konzentrationen gleich sind, anfangs einen merkbaren Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, indem das Kaliumbromat bedeutend schneller als Natriumbromat mit Chrom(3)-oxyd reagiert. Dieser Unterschied gleicht sich später aus, denn nach einer 240 stündigen Reaktionszeit ist von den beiden Lösungen nahezu dieselbe Quantität Chrom(3)-oxyd zu Chrom(6)-oxyd oxydiert worden.

Vergleicht man die mit Natriumbromatlösung ausgeführten Versuchsreihen miteinander, so zeigt es sich, daß eine Verdoppelung der Bromkonzentration die Auflösungsgeschwindigkeit ungefähr vervierfacht. Aus den Tabellen, wie auch aus der obenstehenden graphischen

Darstellung, geht hervor, daß die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Chrom(3)-oxyds von der 0,3-molnormalen Natriumbromatlösung in dem Zeitintervalle von 72—96 Stunden aufgelöst worden ist, während die 0,6-molnormale Bromatlösung eine entsprechende Menge Chrom(3)-oxyd in dem Zeitintervalle von 20—24 Stunden aufgelöst und in Chrom(6)-oxyd oxydiert hat. In der 1,2 molnormalen Bromatlösung ist derselbe Umsetzungsgrad schon in dem Zeitintervalle von 4—6 Stunden erreicht. Aus der graphischen Darstellung ist weiter ersichtlich, daß die maximale Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, wenn von den Ausgangsstoffen  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  umgesetzt worden ist.

## II. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat-Bromid-Wasser

Um den Reaktionsverlauf im System Chrom(3)-oxyd-Alkalibromat-Alkalibromid-Wasser klarzulegen, wurden einige Versuche ausgeführt, erstens um das Verhältnis der bei der Umsetzung freigemachten Bromquantität zu der aufgelösten Chrom(3)-oxydmenge zu bestimmen, zweitens um das molare Verhältnis der an der Umsetzung teilnehmenden Reaktionskomponenten festzustellen.

### Bestimmung des bei der Umsetzung freigemachten Broms und des aufgelösten Chrom(3)-oxyds

In einem Glasrohr mit eingeschliffenem Stopfen, der mit Zu- und Ableitungsrohr für Durchleiten von Luft versehen war, wurden 0,304 g Chrom(3)-oxyd mit 20 cm<sup>3</sup> einer Natriumbromat-Natriumbromidlösung, die in bezug auf NaBrO<sub>3</sub> 0,6-molnormal und auf NaBr 0,3-molnormal war, übergossen. Das Rohr nebst Inhalt wurde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das bei der Umsetzung freigemachte Brom mittels Durchleiten von Luft quantitativ in eine Kaliumjodidlösung eingeleitet wurde. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde der Versuch unterbrochen und das Rohr mit dem Reaktionsgemisch mit Eiswasser abgekühlt, um eine weitere Umsetzung zu verhindern.

Das durch das Brom freigemachte Jod verbrauchte 22,8 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einer Menge von 0,1822 g Brom. Das ungelöst zurückgebliebene Chrom(3)-oxyd wurde abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen, wobei man 0,1312 g erhielt. Die aufgelöste Chrom(3)-oxydquantität betrug also 0,1728 g. Aus den analytischen Daten läßt sich berechnen, daß sich

die aufgelöste Menge Chrom(3)-oxyd zu der Quantität des freigemachten Broms molar wie 1:1,002 verhält.

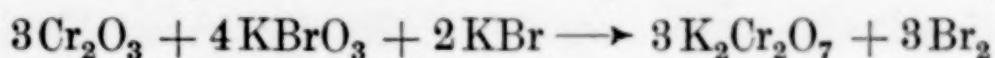
Derselbe Versuch wurde mit 0,456 g Chrom(3)-oxyd und 15 cm<sup>3</sup> von derselben Natriumbromat-Natriumbromidlösung wiederholt. Nach einer einstündigen Erhitzung auf dem Wasserbade wurde die Umsetzung durch Eintauchen des Rohres in Eiswasser unterbrochen. Das freigemachte Brom verbrauchte 38,65 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, woraus sich berechnen läßt, daß eine Menge von 0,3105 g Brom freigemacht worden war. Das ungelöste Chrom(3)-oxyd wog 0,1596 g, mithin betrug also die aufgelöste Chrom(3)-oxydquantität 0,2964 g. Das molare Verhältnis zwischen Chrom(3)-oxyd und Brom berechnet sich hieraus zu 1:0,995.

#### Versuche zur Auffindung der Molekülkoeffizienten der Reaktionskomponenten im System Chrom(3)-oxyd-Bromat-Bromid-Wasser

Um die Molekülkoeffizienten der Reaktionskomponenten im System Chrom(3)-oxyd-Bromat-Bromid zu bestimmen, wurden einige Versuche derart ausgeführt, daß genau abgewogene Mengen Chrom(3)-oxyd, Alkalibromat und Alkalibromid mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser im Glaskolben auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet wurden. Darnach wurden 4—5 mal 25 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt und jedesmal zur Trockne eingedunstet. Nach diesen Operationen wurde das ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd abfiltriert und nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser geäugt und gewogen. Die erhaltenen Filtrate wurden qualitativ auf einen eventuellen Gehalt von Bromat und Bromid geprüft, wobei es sich erwies, daß sämtliche vollkommen frei von Bromverbindungen waren. Die Versuchsresultate sind in untenstehender Tabelle angegeben:

Versuche	Ausgangsstoffe				Nach d. Umsetzung		Molekülkoeffizienten der Umsetzung Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : KBrO <sub>3</sub> : KBr
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	KBrO <sub>3</sub> in g	KBr in g	Molares Verhältnis Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : KBrO <sub>3</sub> : KBr	Ungelöste Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Menge	Gelöste Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Menge	
I	0,760	1,0021	0,3571	5 : 6 : 3	0,0769	0,6831	4,49 : 6 : 3
II	0,760	1,0021	0,3571	5 : 6 : 3	0,0757	0,6843	4,50 : 6 : 3
III	0,684	1,0021	0,3571	4,5 : 6 : 3	0,0002	0,6838	4,50 : 6 : 3
IV	0,912	1,0021	0,3571	6 : 6 : 3	0,2280	0,6840	4,50 : 6 : 3
V	0,760	1,0021	0,2380	5 : 6 : 2	0,0518	0,7082	4,66 : 6 : 2
VI	0,760	1,0021	0,1190	5 : 6 : 1	0,0251	0,7349	4,83 : 6 : 1
VII	1,368	1,811	0,7141	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NaBrO <sub>3</sub> : KBr 9 : 12 : 6	0,0043	1,3637	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NaBrO <sub>3</sub> : KBr 8,97 : 12 : 6

Aus den Resultaten der Versuche I—IV kann man schließen, daß die Umsetzung nach der früher angeführten Reaktionsgleichung

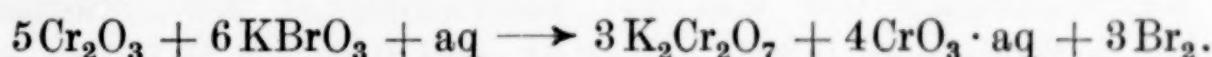


verläuft. In dem Versuch VII, der mit Natriumbromat und Kaliumbromid ausgeführt wurde, vollzieht sich die Umsetzung analog nach der Gleichung:

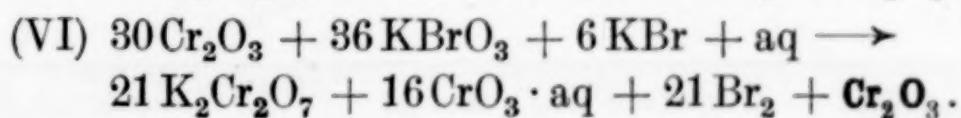
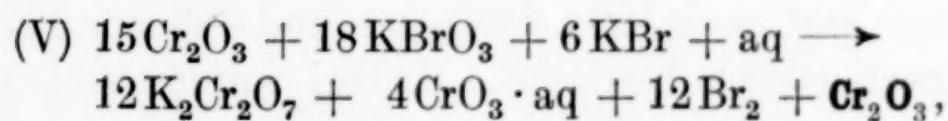


Auch die analytisch gefundenen Werte des bei der Umsetzung freigemachten Broms zeigen eine gute Übereinstimmung mit den angeführten Reaktionsgleichungen.

In den Versuchen V und VI sind die Reaktionsbedingungen etwas abweichend, indem die Molekülzahl der Bromidkomponenten niedriger als in den oben beschriebenen Versuchen ist. Die in der Tabelle angegebenen analytischen Daten, sowie die daraus berechneten Molekülkoeffizienten deuten darauf, daß die Umsetzung, solange noch Bromid in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist, sich nach der oben angeführten Gleichung abspielt. Nachdem das Bromidion vollständig oxydiert worden ist, löst sich das Chrom(3)-oxyd weiter durch die Einwirkung des in der Lösung übriggebliebenen Bromats nach der Gleichung:



Die Auflösung des Chrom(3)-oxyds hat folglich in den Versuchen V und VI nach den unten angegebenen Gleichungen stattgefunden:

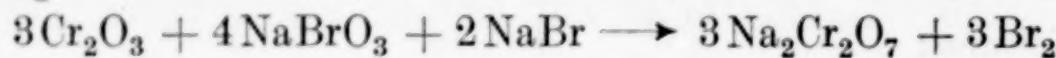


Im Versuch V soll gemäß der Gleichung ein Fünfzehntel der anfangs abgewogenen Chrom(3)-oxydmenge ungelöst zurückbleiben, im Versuch VI ein Dreißigstel, was mit den analytischen Befunden gut übereinstimmt.

#### Der zeitliche Verlauf der Umsetzung im System Chrom(3)-oxyd—Natriumbromat—Natriumbromid—Wasser bei 24°

Da, wie früher erwähnt, zu erwarten war, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Chrom(3)-oxyds in Bromat-Bromidlösungen infolge der Beseitigung der Wasserstoffionen bedeutend geringer wäre als in bromidfreien Lösungen, in denen sich die Konzentration der

Wasserstoffionen ungestört gleichzeitig mit dem Fortschritt der Umsetzung vermehren kann, wurden zwei Versuchsreihen mit Bromid als Reaktionskomponente ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe waren die Ausgangsstoffe in einer molaren Menge vorhanden, die der Gleichung



entspricht. In der zweiten Reihe wurde die Konzentration des Natriumbromids in bezug auf die übrigen Ausgangsstoffe viel niedriger genommen, so daß das molare Verhältnis  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{NaBrO}_3 : \text{NaBr}$  gleich 33 : 40 : 2 ausmachte. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen ist vorauszusetzen, daß die Umsetzung anfangs träge verläuft, da die Bromionen in Gegenwart von Bromationen die entstehenden Wasserstoffionen beseitigen. Nachdem die Bromionen verbraucht sind, muß die Umsetzungsgeschwindigkeit schnell zunehmen, da die Wasserstoffionenkonzentration ohne hemmenden Einfluß in der Lösung wachsen kann. Aus der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten läßt sich berechnen, daß die schnell verlaufende Auflösung und Oxydation des Chrom(3)-oxyds eintreten sollte, wenn ein Elftel der ursprünglich zugesetzten Menge desselben aufgelöst ist.

Versuchsreihe 1. 0,684 g Chrom(3)-oxyd und  $10\text{ cm}^3$  in bezug auf Natriumbromat 0,6- und auf Natriumbromid 0,3-molnormaler Lösung (entsprechend 0,9055 g  $\text{NaBrO}_3$  und 0,3088 g  $\text{NaBr}$ ) wurden in Glaskolben geschüttelt. Weil die Umsetzung ziemlich träge verlief, wurde die in den Röhren ungelöst nachgebliebene Chrom(3)-oxydmenge erst nach 120-, 240-, 360- und 480-stündiger Reaktionsdauer gravimetrisch bestimmt. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge		Gelöste $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Menge	
	in g	in %	in g	in %
120	0,6245	91,30	0,0595	8,70
240	0,5241	76,48	0,1599	23,52
360	0,4001	58,49	0,2839	41,51
480	0,2930	42,83	0,3910	57,17

Die erhaltenen Werte zeigen mit genügender Deutlichkeit, daß die Umsetzung, obwohl sie recht langsam ist, auch in diesem Falle autokatalytisch verläuft, denn die in gleichen Zeitintervallen aufgelöste Chrom(3)-oxydmenge weist einen beträchtlichen Zuwachs auf. Diese Autokatalyse wird wahrscheinlich durch die schwach saure Reaktion des entstehenden Natriumbichromates bewirkt.

Versuchsreihe 2. 0,7524 g Chrom(3)-oxyd und 10 cm<sup>3</sup> in bezug auf Natriumbromat 0,6-molnormaler und auf Natriumbromid 0,03-molnormaler Lösung (entsprechend 0,9055 g NaBrO<sub>3</sub> und 0,0309 g NaBr) wurden in Glaskolben geschüttelt. Nach bestimmter Reaktionsdauer wurde das in den Reaktionsgemischen ungelöst nachgebliebene Chrom(3)-oxyd gravimetrisch bestimmt. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Reaktionsdauer in Stunden	Ungelöste Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Menge		Gelöste Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Menge	
	in g	in %	in g	in %
48	0,7126	94,71	0,0398	5,29
72	0,6632	88,14	0,0892	11,86
96	0,2294	30,49	0,5230	69,51
120	0,1178	15,66	0,6346	84,34
144	0,0940	12,49	0,6584	87,51
168	0,0803	10,67	0,6721	89,33

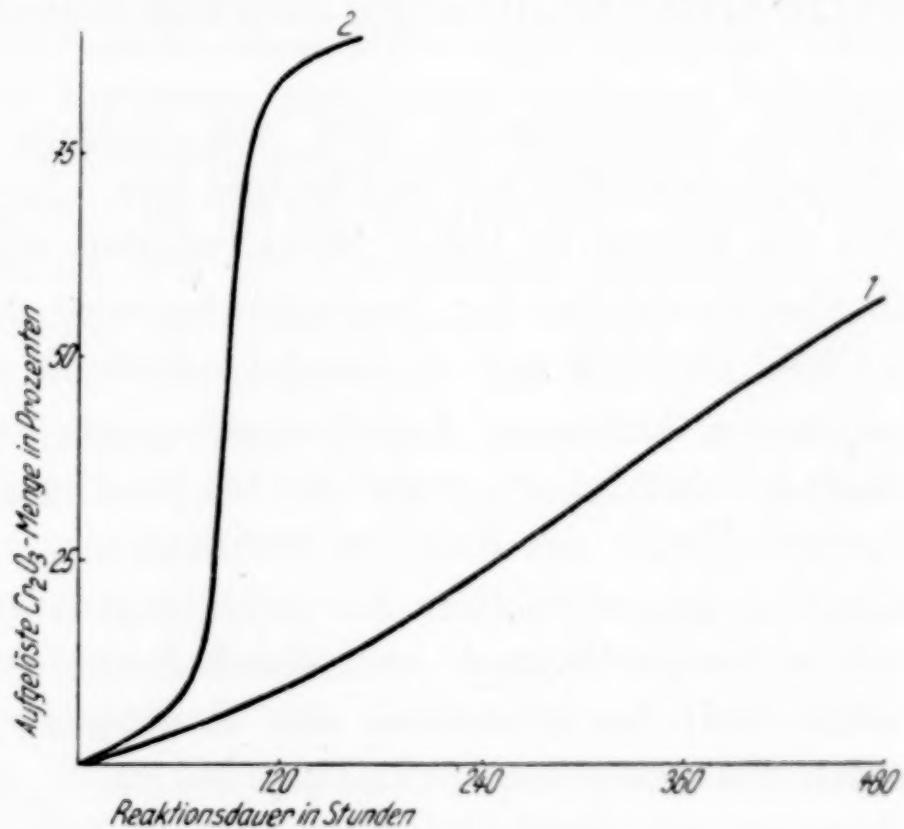
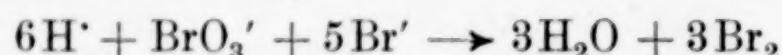


Fig. 2. Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes im System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaBrO<sub>3</sub>-NaBr-aq

Wie schon früher erwähnt, sollte in der Versuchsreihe 2, nachdem ein Elftel der anfangs zugesetzten Chrom(3)-oxydmenge aufgelöst worden ist, die Reaktionsgeschwindigkeit eine rasche Zunahme aufweisen, da, nachdem die Umsetzung diesen Punkt erreicht hat, die Bromionen vollständig zu freiem Brom oxydiert sein sollten. Diese Zunahme ist auch aus den oben angeführten Werten sowie aus der graphischen Darstellung zu ersehen. Daß die Anfangsgeschwindigkeit in der Reihe 2 nicht parallel mit derjenigen der

Reihe 1 verläuft, hängt natürlich von der Bromidkonzentration ab, die in der Reihe 2 nur ein Zehntel der Bromidkonzentration der Reihe 1 ist. In einer Mischlösung, enthaltend Bromat und Bromid, wird die Auflösung und Oxydation des Chrom(3)-oxyds natürlich ausschließlich durch die Wirkung des Bromates und also unabhängig von dem Bromid bewirkt. Die Wasserstoffionen der entstandenen Chromsäure rufen aber in Gegenwart von Bromid eine sekundäre Reaktion nach der Gleichung



hervor, wobei die Bromionen eine Beseitigung der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen zur Folge haben. Die reaktionsverzögernde Wirkung der Bromionen muß dabei selbstverständlich proportional ihrer Konzentration sein.

Aus den Resultaten der Untersuchung über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalibromatlösungen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Wasserfreies Chrom(3)-oxyd wird von anfangs neutralen Alkalibromatlösungen aufgelöst und zu Chromat bzw. Chrom(6)-oxyd oxydiert, wobei das Bromat zu freiem Brom reduziert wird.
2. Die Oxydationswirkung der Bromatlösung wird durch alkalische Mittel (Alkalihydroxyde und -carbonate) vollständig verhindert.
3. Die oxidative Auflösung des Chrom(3)-oxyds in Bromatlösungen verläuft autokatalytisch, wobei die bei der Umsetzung entstehenden Wasserstoffionen die Katalyse bewirken.
4. Die Reaktionsgeschwindigkeit der oxydativen Auflösung des Chrom(3)-oxyds in Bromatlösungen kann durch Zusatz von Bromid verzögert werden, weil die Bromionen eine Beseitigung der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen zur Folge haben.

**Helsingfors** (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1935.

## Zur Kolorimetrie des Titans. IV.

(Ein Beitrag zur allgemeinen Methodik der Kolorimetrie)

Von H. GINSBERG

Mit 3 Figuren im Text

Als untere Meßgrenze für die Kolorimetrie des Titans ist von uns früher (M. III, S. 407)<sup>1)</sup> die Konzentration 0,05 mg TiO<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> festgelegt worden. Diese Angabe bezieht sich auf Meßergebnisse, die im Laboratorium unter Verwendung einfacher, 25—30 cm hoher Neßlerzyliner ohne Hilfe eines optischen Gerätes erhalten wurden. Bei Benutzung eines guten modernen Duboscqkolorimeters für 10—15 cm Schichthöhen lag die Meßgrenze, bei noch ausreichender Genauigkeit, bei 0,2 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>. Dieses Versuchsergebnis ist im Hinblick auf die Entwicklung modernster Laboratoriumsmethoden zweifellos unbefriedigend. Denn praktisch ausgewertet führt es zu der Nutzanwendung, daß der moderne optische Hilfsapparat überflüssig wird, sobald höhere Meßgenauigkeiten erzielt werden sollen, so daß sich infolgedessen die Anschaffung teurerer Kolorimeter erübrigen würde. Will also die im chemischen Laboratorium mit Recht beliebte Kolorimetrie auch in Zukunft mit den modernen physiko-chemischen Analysenmethoden in Wettstreit treten, so ist unbedingt eine Verbesserung der bisherigen Meßtechnik erforderlich. Dies wiederum gelingt nur dann, wenn man die natürliche hohe Farbintensitätsempfindlichkeit des menschlichen Auges durch entsprechende optische Geräte noch erhöht.

Bekannt ist, daß das unbewaffnete Auge bei schwachen Färbungen leichter auf Farbintensitätsunterschiede anspricht als bei stark gefärbten Lösungen. Sofern es sich um eine subjektive Methode handelt, ist man also bei der Kolorimetrie auf mehr oder weniger schwach gefärbte Lösungen angewiesen. Die objektive Kolorimetrie ließe theoretisch jede Empfindlichkeitssteigerung zu. Die Wahrscheinlichkeit aber, daß es gelingt, die Kolorimetrie mit Hilfe objek-

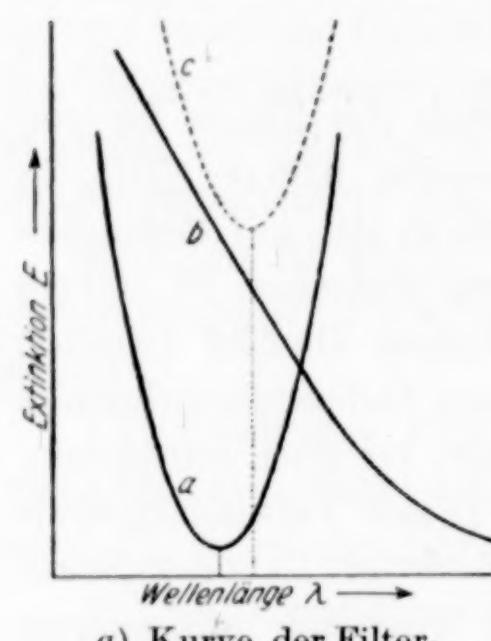
<sup>1)</sup> H. GINSBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. M. I: 198 (1931), 162; M. II: 209 (1932), 105; M. III: 211 (1933), 401.

tiver Meßeinrichtungen zu verfeinern, ist unseres Erachtens nach gering, da in dieser Richtung die physiko-chemische Meßtechnik entweder noch zu unentwickelt oder für den praktischen Gebrauch noch zu kompliziert und zu kostspielig ist.

Wir sehen also zunächst eine Entwicklungsmöglichkeit für die Kolorimetrie durch Verfeinerung der subjektiven Methode, angewandt auf das Gebiet schwach gefärbter Lösungen. In dieser Beziehung ist neben der allgemeinen praktischen Bedeutung, auf die in den früheren Arbeiten zur Genüge hingewiesen ist, besonders reizvoll die

Beschäftigung mit schwach gelb gefärbten Lösungen, wie sie bei der Titankolorimetrie oder auch bei der Kolorimetrie des Chroms, der Kieselsäure u. a. angewandt werden.

Die exakte subjektive Kolorimetrie verfolgt das Ziel, mit Hilfe der Messung des Intensitätsverhältnisses zweier Blickfelder von gleicher Farbe die Extinktion und daraus, auf Grund des BEER'schen Gesetzes, die Konzentration des Farbkörpers in der Lösung zu bestimmen. Die gefärbte Lösung läßt nur den ihrer Farbe entsprechenden Teil des Spektrums irgendeiner Lichtquelle hindurch und extingiert die anderen Wellenlängen. Die Größe der Durchlässigkeit der Lösung ist um so besser definiert, je kleiner der Spektralbereich der Lichtquelle ist. Bei dem modernen Kolorimeter erreicht man



a) Kurve der Filterextinktion  
b) Kurve der Lösungsextinktion  
c) Kurve der Farbempfindung des Auges

Fig. 1

die Begrenzung des Spektralbereiches durch Vorschalten von gut definierten Farbfiltern. Die Auswahl der Farbfilter hat unter Berücksichtigung des Verlaufs der Farbkurve der jeweiligen Lösung zu erfolgen, wobei das günstigste Spektralgebiet bei schwachen Färbungen für die betreffende Kolorimetrie dasjenige ist, in welchem die Extinktionskurve ein möglichst flaches Maximum aufweist. Wo ein solches Maximum nicht vorhanden ist (vgl. unten), ist eine dadurch bedingte geringere Meßgenauigkeit zu erwarten. In einem solchen Falle bleibt nämlich die Extinktion über die Filterbreite nicht konstant. Infolge davon verschiebt sich der Schwerpunkt der Farbempfindung nach den jeweiligen Wellenlängen, bei denen die Extinktion und somit auch der Extinktionskoeffizient den kleineren Wert hat, und zwar ist die Verschiebung um so größer, je steiler die

Extinktionskurve verläuft. Für das Auge addiert sich nämlich, wie die Fig. 1 an einem Beispiel erläutert, die konstante Extinktion des Filters (Kurve *a*) zu der der Flüssigkeit (Kurve *b*). Man findet also eine zu kleine Konzentration.

### Versuche

(gemeinsam mit K. STEINHÄUSER und T. KOSBAHN)

#### A. Filterfehler

In der folgenden Fig. 2 ist der ungefähre Verlauf der Farbkurve der Titanlösung wiedergegeben.

Die Figur zeigt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Lichtwellenlänge, bezogen auf eine Konzentration von 1 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$ . Der Extinktionskoeffizient fällt mit zunehmender Wellenlänge stark ab und enthält im sichtbaren Gebiet kein Maximum. Die Voraussetzung für die Kolorimetrie ist also nicht sehr günstig. Infolgedessen waren Filterfehler zu erwarten, die sich bei unseren Messungen durch ungleiche Färbungen der beiden Gesichtsfelder tatsächlich auch bemerkbar machten.

Obwohl sich unter Verwendung von weißem Licht, erzeugt mittels einer Nitralampe, mit violetten Filtern die Farbfilterfehler wegen der dort größeren Extinktion der Lösung etwas stärker bemerkbar machen als bei den grünen Filtern, deren Filterschwerpunkt im Bereich um  $500 \text{ m}\mu$  liegt, so ist doch die Extinktion bei den violetten Filtern und damit die Konzentrationsempfindlichkeit für das menschliche Auge um so viel größer, daß letzten Endes der Farbfilterfehler gegenüber der größeren Empfindlichkeit vernachlässigbar ist. So wurden die Meßergebnisse zunächst bei Verwendung von blauvioletten Filtern, deren Schwerpunkte bei  $445$  und  $430 \text{ m}\mu$  angegeben werden, am günstigsten.

Als zweite Erschwerung kommt bei der Titankolorimetrie hinzu, daß die Anwendung geringer Schichtlängen, bei denen der Farbfilterfehler klein ist, nicht möglich ist. Man ist im Gegenteil gezwungen, oft größere Schichtlängen anzuwenden, um genügende Extinktionen zu erreichen.

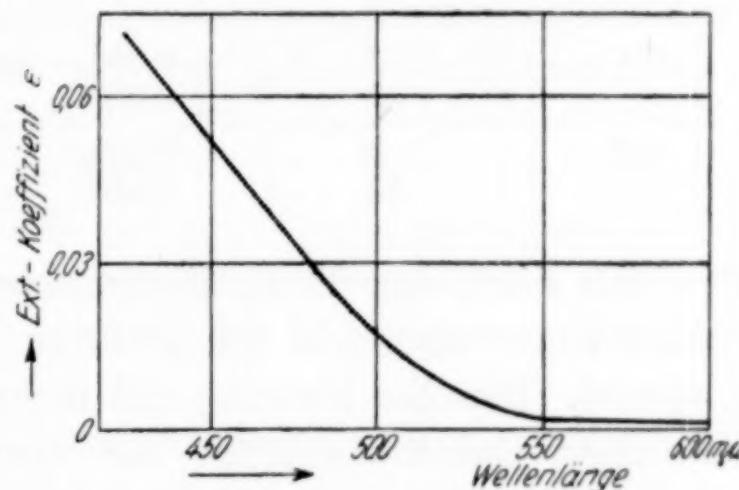


Fig. 2. Farbkurve einer Titanlösung

Um diese Verhältnisse besonders klar hervortreten zu lassen, benutzten wir beispielsweise Pikrinsäurelösungen, deren Farbkurve etwa doppelt so steil verläuft wie die Titanfarbkurve, so daß die Verhältnisse noch ungünstiger waren. Wir photometrierten hierbei mit Küvetten von 3 cm und von 50 cm Länge. Die folgende Tabelle 1 zeigt die mit dem Farbfilter 430 m $\mu$  gefundenen Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 1

Extinktionswerte der Pikrinsäure,  $(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , bei verschiedenen Schichtlängen und dem Farbfilter 430 m $\mu$

Konzentration mg/100 cm <sup>3</sup>	Schichtlänge in cm	Extinktion $E$	Extinktionskoeffizient $\epsilon$	Spezifischer Extinktionskoeffizient $\alpha$ für g/Liter
0,1	3	0,064 <sub>4</sub>	0,021 <sub>5</sub>	21,5
	50	0,880	0,017 <sub>6</sub>	17,6
0,2	3	0,123 <sub>9</sub>	0,041 <sub>3</sub>	20,7
	50	1,536	0,030 <sub>7</sub>	15,4

Man sieht, daß die Extinktionskoeffizienten sowohl bei größerer Schichtlänge als auch bei größerer Konzentration absinken (vgl.  $\alpha$ -Werte). Dieselbe Messung mit monochromatischem Licht, erzeugt mit einer Quecksilberlampe mit dem Filter Hg 436, ergab trotz dieser verschiedenen Schichtlängen gleiche Werte für den Extinktionskoeffizienten (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2

Extinktionswerte der Pikrinsäure bei verschiedenen Schichtlängen und Quecksilberlicht mit dem Filter Hg 436

Konzentration mg/100 cm <sup>3</sup>	Schichtlänge in cm	Extinktion $E$	Extinktionskoeffizient $\epsilon$	Spezifischer Extinktionskoeffizient $\alpha$ für g/Liter
0,1	3	0,054	0,018	18,0
	50	0,910	0,018 <sub>2</sub>	18,2
0,2	3	0,106 <sub>6</sub>	0,035 <sub>5</sub>	17,8
	50	1,800	0,036	18,0

### B. Eichkurven

Bei unseren vergleichenden Messungen arbeiteten wir mit dem Pulfrichphotometer von ZEISS<sup>1)</sup> und dem Leifokolorimeter von LEITZ<sup>1)</sup>. Um eine einheitliche Grundlage für die verschiedenen

<sup>1)</sup> Die genannten Firmen stellten uns diese Apparate in dankenswerter Weise zur Verfügung.

Apparate zu schaffen, benutzten wir jetzt Schichthöhen von 5 cm unter Verwendung von violetten Filtern. Der untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen 0,04 und 2 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$  Lösung. Die Titanlösungen enthielten unter Berücksichtigung des analytischen Arbeitsganges in 100 cm<sup>3</sup> Lösung außer  $\text{TiO}_2$ : 5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%ig), 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) und 10 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,7). Wurde Phosphorsäure zugegeben, so wurden in unserem Falle die Extinktionskoeffizienten etwa 18% niedriger gefunden. Die Phosphorsäure schwächt also die Titanfärbung! Früher wurde gezeigt, daß Zusätze über 4 Vol.-% dieser Säure keine weitere Schwächung zur Folge hatten<sup>1)</sup>. Zusätze von 7 cm<sup>3</sup>  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (20%ig) und 40 cm<sup>3</sup>  $\text{KHSO}_4$  (32%ig)<sup>2)</sup> schwächten die Ti-Färbung nur gering und wurden deshalb hier fortgelassen.

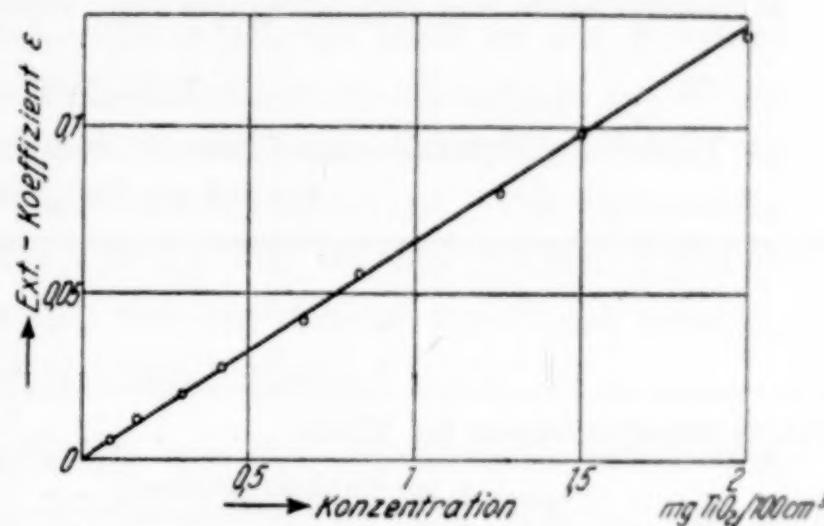


Fig. 3 Eichkurve

Fig. 3 zeigt die Eichkurve für die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Konzentration des  $\text{TiO}_2$  für eine Nitalampe mit dem Filter 430 m $\mu$  des Pulfrichphotometers. Die einzelnen Meßpunkte stellen Mittelwerte aus 5—7 Messungen dar. Die kleinen Abweichungen dieser Mittelwerte von der Eichgeraden erklären sich aus unvermeidbaren Abweichungen bei der Herstellung der Eichlösungen.

Die Zunahme des Extinktionskoeffizienten pro 1 mg  $\text{TiO}_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Lösung beträgt bei obigem Filter 0,065. Bei dem Filter der Wellenlänge 445 m $\mu$  des Leifokolorimeters betrug die Zunahme pro 1 mg  $\text{TiO}_2$  in 100 cm<sup>3</sup> 0,053, und für das monochromatische Quecksilberlicht mit dem Filter Hg 436 betrug sie 0,06. Man erkennt also, daß für längere Wellenlängen eine geringere Konzentrationsempfindlichkeit erreicht wird, was übrigens auch direkt aus der Farbkurve entnommen werden kann.

### C. Meßgenauigkeit

Wie bereits zu Anfang erwähnt, sahen wir es als unsere besondere Aufgabe an, die Meßgenauigkeit für schwach gefärbte Lösungen

<sup>1)</sup> I. c. (M. I, S. 162).

<sup>2)</sup> I. c. (M. III, S. 405).

festzulegen. Beim Pulfrichphotometer konnten die Extinktionen direkt abgelesen und durch die Schichthöhe dividiert werden, beim Leifophotometer wurden die Extinktionen aus einer 4stelligen Tabelle entnommen und nach Abzug der Extinktion des Lösungsmittels (Wasser und Zusätze gemäß Abschnitt B) durch die Schichthöhe dividiert. Bei der Mittelung wurden mindestens 11 Meßwerte berücksichtigt.

Tabelle 3 gibt die Fehler an, die bei 5 cm Schichtlänge und der Konzentration 0,3 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$  errechnet wurden.

Tabelle 3  
Fehler des Extinktionskoeffizienten und der Konzentrationsbestimmung  
für 0,3 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$

	PULFRICH 5 cm Schicht Filter 430 m $\mu$	LEIFO 5 cm Schicht Filter 445 m $\mu$
Extinktionskoeffizient im Mittel . . . . .	0,0198	0,0157
Mittlerer Fehler $\pm \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}}$	im Extinktionskoeff. . . . . $\pm 0,0005$ in der Konzentration . . . . . $\pm 0,007 \text{ mg TiO}_2/100 \text{ cm}^3$	$\pm 0,0009$ $\pm 0,017 \text{ mg TiO}_2/100 \text{ cm}^3$
Maximale Schwankung, d. h. Differenz zwischen größtem und kleinstem Wert	im Extinktionskoeff. . . . . $0,0016$ in der Konzentration . . . . . $0,025 \text{ mg TiO}_2/100 \text{ cm}^3$	0,0027 $0,050 \text{ mg TiO}_2/100 \text{ cm}^3$

Die Fehler in der Konzentrationsbestimmung nehmen natürlich mit zunehmender Schichtlänge und damit zunehmender Extinktion ab. Die maximale Schwankung zwischen den für eine Lösung gefundenen Konzentrationswerten lässt die unterste Grenze der Messung beurteilen. Es lassen sich bei der Schichtlänge 5 cm mit dem Pulfrichphotometer Konzentrationsdifferenzen größer als 0,025 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$  leicht ohne Mittelwertbildung unterscheiden, während der mittlere Fehler nur einen Bruchteil dieses Wertes beträgt. Bei einem mittlerem Fehler von etwa  $\pm 10\%$  lässt sich nach Tabelle 3 mit dem Pulfrichphotometer (mit 5 cm-Küvetten und dem Filter 430 m $\mu$ ) noch die Konzentration **0,07 mg  $\text{TiO}_2/100 \text{ cm}^3$**  messen.

Es wurden nun noch Versuche mit zehnmal längeren Küvetten zur Prüfung der Meßgenauigkeit angestellt. Da diese 50 cm-Küvetten aus Metall angefertigt waren, wurde bei ihnen statt mit der säurehaltigen Titanlösung mit der ähnlich gefärbten Pikrinsäurelösung gearbeitet und deren Eichkurve mit den beiden Filtern 430 und Hg 436 m $\mu$  aufgenommen. Bei dem Filter 430 entsprach bei der

gleichen Extinktion 1 mg Pikrinsäure/100 cm<sup>3</sup> der Menge 3,14 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>, bei dem Filter Hg 436 entsprachen sich 1 mg Pikrinsäure/100 cm<sup>3</sup> und 3 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>.

Die Messung der Extinktion mit dem Filter Hg 436 m $\mu$  unter Verwendung der Quecksilberlampe ergab bei der Konzentration 0,01 mg Pikrinsäure/100 cm<sup>3</sup> (entsprechend 0,03 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>) bei 11 Ablesungen einen mittleren Fehler von  $\pm 0,00005$  bei dem mittleren Extinktionskoeffizienten 0,0018; das sind weniger als  $\pm 3\%$  sowohl im Extinktionskoeffizienten, als auch in der Konzentration. Dieser mittlere Fehler im Extinktionskoeffizienten bei 50 cm Schichtlänge entspricht genau dem zehnmal größeren Fehler in Tabelle 3 bei einer zehnmal kleineren Schichtlänge. Bei Benutzung der Nitralampe und dem Filter 430 m $\mu$  war bei den großen Schichtlängen der mittlere Fehler, wegen des Farbfehlers bei dieser Lösung, etwa sechsmal größer als bei Quecksilberlicht.

Die mit der Quecksilberlampe bei der Pikrinsäure erhaltenen Resultate lassen sich unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors ohne weiteres auf Titanlösungen übertragen. Die Ergebnisse mit dem Filter 430 m $\mu$  unter Anwendung von weißem Licht fallen bei Titan wegen der günstigeren Farbkurve genauer aus als bei der Pikrinsäure.

Nach obiger Betrachtung läßt sich leicht abschätzen, daß bei einem mittlerem Fehler von weniger als  $\pm 10\%$  noch die Konzentrationen von etwa 0,003 mg Pikrinsäure in 100 cm<sup>3</sup> bzw. 0,009 mg TiO<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> mit den 50 cm-Küvetten gemessen werden können, während sich noch entsprechend kleinere Konzentrationen mit Sicherheit trennen lassen.

#### Schluß und Zusammenfassung

Es ist gelungen, nicht nur die für die Titankolorimetrie früher mit dem Duboscqkolorimeter bei 10 cm Schichtlänge erhaltene untere Grenze von 0,2 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup> bei einem mittleren Fehler von nur  $\pm 10\%$  zu erreichen, sondern darüber hinaus den Meßbereich bei derselben Genauigkeit mit 5 cm Schichtlänge bis 0,07 mg TiO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup> und mit 50 cm Schichtlänge etwa bis zu einem Zehntel dieser Konzentration zu erweitern.

Diese Fehlerbetrachtung, praktisch auf den Schmelzaufschluß von Tonerde zwecks Titanbestimmung angewandt, ergibt folgendes:

Nach M. III, S. 405<sup>1)</sup>) kommt maximal 1 g bzw. 3,5 g Tonerde auf 100 cm<sup>3</sup> Aufschlußlösung. So ist es bei Benutzung der langen Küvetten möglich, noch etwa 0,007 mg TiO<sub>2</sub> in der angewandten Tonerde mit einem Fehler von weniger als  $\pm 10\%$  nachzuweisen, d. s. **7·10<sup>-4</sup> bzw. 2·10<sup>-4</sup> % TiO<sub>2</sub>**.

Damit steht die Kolorimetrie bezüglich Empfindlichkeit und Genauigkeit heute ebenbürtig neben den modernsten analytischen Methoden zum quantitativen Nachweis von kleinen und kleinsten Verunreinigungen.

---

<sup>1)</sup> I. c., Anmerkung

**Lautawerk, den 18. November 1935. Chemisch-technisches Versuchslaboratorium.**

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1935.

## Neue Anschauungen über niedere Wolframoxyde

Von FRITZ EBERT und HELMUT FLASCH<sup>1)</sup>

Mit 5 Figuren im Text

### I. Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der niederen Wolframoxyde ergeben noch kein einheitliches Bild.

SHIBATA und WÖHLER<sup>2)</sup> behaupten, daß zwischen  $WO_3$  und  $WO_2$  nur ein  $W_2O_5$  existiert, während TARJAN<sup>3)</sup> und auch VAN LIEMPT<sup>4)</sup> nur ein Oxyd von der Formel  $W_4O_{11}$  festgestellt haben.

Wir hatten in einer früheren Arbeit<sup>5)</sup> durch Reduktion von  $WO_3$  mit aktivem Wasserstoff ein violettes Oxyd erhalten, dem wir auf Grund des Oxydationswertes, den wir nach einer Methode von LEISER<sup>6)</sup> durch Titration mit Permanganat ermittelten, die Formel  $W_4O_{11}$  gaben.

Das von TARJAN mit molekularem Wasserstoff hergestellte violette  $W_4O_{11}$  bezeichnete GROSS<sup>7)</sup> nach einer röntgenographischen Untersuchung als triklin. Wir stellten fest, daß das mit atomarem Wasserstoff bei Zimmertemperatur hergestellte violette Reduktionsprodukt tetragonale, fast kubische Symmetrie besitzt.

Die Ursache für die Widersprüche aller bisher über niedere Wolframoxyde veröffentlichten Ergebnisse zu finden, gab den Anlaß für diese Arbeit. Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist festgestellt worden, daß aktiver Wasserstoff an  $WO_3$  in erster Stufe angelagert wird. Man wird folgern können, daß auch in anderen Fällen die Reduktion von Oxyden mit Wasserstoff zunächst über eine Wasserstoffanlagerung verläuft, wie wir es zum erstenmal am Beispiel des  $WO_3$  experimentell bewiesen haben.

<sup>1)</sup> Dissertation der Technischen Hochschule Breslau.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER, Z. SHIBATA u. R. KUNST, Z. Elektrochem. **38** (1932), 808.

<sup>3)</sup> E. TARJAN, Naturwiss. **19** (1931), 166.

<sup>4)</sup> I. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. Pays-Bas **50** (1931), 343.

<sup>5)</sup> F. EBERT u. H. FLASCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 95.

<sup>6)</sup> H. LEISER, Z. Elektrochem. **13** (1907), 690.

<sup>7)</sup> E. TARJAN, Naturwiss. **19** (1931), 166.

## II. Vorversuche

Unsere Versuche galten zunächst der Überprüfung des reinen  $W_4O_{11}$ . Nach den Angaben von VAN LIEMPT (l. c.) stellten wir dieses durch Reduktion von  $WO_3$  mit molekularem Wasserstoff her. Die Reduktionstemperatur wurde auf  $800^\circ$  gehalten. Das Verhältnis der Partialdrucke von Wasserstoff zu  $H_2O$ -Dampf wurde wie 1:2 gehalten. Wie aus den Analysenresultaten hervorgeht, erhielten wir reines  $W_4O_{11}$ , das absolut luftbeständig bleibt.

Die Zusammensetzung des Reduktionsproduktes wurde in üblicher Weise gewichtsanalytisch durch Verbrennung mit trockenem Sauerstoff zu  $WO_3$  bestimmt. Da wir in dieser Arbeit auch violette Reduktionsprodukte untersuchten, die Wasserstoff im Molekül enthielten und deshalb bei der Verbrennung  $H_2O$  abgaben, überzeugten wir uns davon, daß das unter den oben angeführten Bedingungen hergestellte Oxyd kein Wasser bei der Verbrennung abgab. Die Verbrennung erfolgte in der Weise, daß das gewogene Reduktionsprodukt in einem Halbmikroverbrennungsrohr, an das ein gewogenes  $CaCl_2$ -Rohr angeschlossen wurde, im Sauerstoffstrom auf etwa  $500^\circ$  erhitzt wurde.

## 1. Analyse:

Einwaage (reduzierte Substanz) . . . . .	0,65482 g
$WO_3$ . . . . .	0,66665 g

auf  $W_4O_{12} = 4WO_3$  bezogen, hat demnach das Reduktionsprodukt ein Molekulargewicht von:

$$x = \frac{928 \cdot 0,65482}{0,66665} = 911,2 .$$

$W_4O_{11}$  hat das Molekulargewicht 912.

Die Analyse ergibt deshalb:  $W_4O_{11}$ .

## 2. Analyse:

Einwaage (reduzierte Substanz) . . . . .	0,50532 g
$WO_3$ . . . . .	0,51411 g

Das Reduktionsprodukt hat demnach ein Molekulargewicht von:

$$x = \frac{928 \cdot 0,50532}{0,51411} = 912,1 .$$

Die Analyse ergibt:  $W_4O_{11}$ .

Unsere Analysen standen mithin im Einklang mit den Ergebnissen von VAN LIEMPT.

Das auf die oben beschriebene Weise gewonnene  $W_4O_{11}$  wurde röntgenographisch untersucht. Es gelang uns, das mit  $Cu-K\alpha$ -Strahlung hergestellte DEBYE-SCHERRER-Diagramm auszuwerten (vgl. Tabelle 1). Wir stellten im Gegensatz zu GROSS ein monoklines Gitter fest, das folgende quadratische Form besitzt.

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0103_7 h^2 + 0,0103_7 k^2 + 0,0103_7 l^2 - 2 \cdot 0,0019 h l . \quad (1)$$

Aus dieser Beziehung ergeben sich die Gitterkonstanten für das

Tabelle 1

J	2d	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	$h \ k \ l$
s-st. . . .	23,6	11,8	0,0418	0,0415	2 0 0
				0,0415	0 2 0
				0,0415	0 0 2
s-m. . . .	24,4	12,2	0,0447	0,0443	2 0 1
				0,0443	1 0 2
s-m. . . .	26,3	13,15	0,0519	0,0519	2 1 0
				0,0519	1 2 0
				0,0519	0 2 1
				0,0519	0 1 2
s.s. . . .	28,2	14,1	0,0593	0,0595	2 0 1
				0,0595	1 0 2
				0,0583	1 2 1
s-m. . . .	30,55	15,28	0,0695	0,0698	2 1 1
				0,0698	1 1 2
				0,0678	2 0 2
s. . . . .	32,55	16,28	0,0786	0,0781	2 1 2
s-m. . . .	33,6	16,8	0,0835	0,0830	2 2 0
				0,0830	0 2 2
s-m. . . .	34,2	17,1	0,0864	0,0857	2 2 1
				0,0857	1 2 2
s-m. . . .	35,5	17,75	0,0929	0,0933	3 0 0
				0,0933	0 3 0
				0,0933	0 0 3
				0,0923	3 0 1
				0,0923	1 0 3
s.s. . . .	36,9	18,45	0,1001	0,1009	2 2 1
				0,1009	1 2 2
				0,0982	2 0 2
s.s. . . .	38,1	19,05	0,1065	0,1085	2 1 2
				0,1037	3 1 0
				0,1037	0 1 3
s-m. . . .	38,9	19,45	0,1110	0,1103	1 3 1
				0,1092	2 2 2
				0,1120	3 0 2
				0,1120	2 0 3
m. . . . .	40,5	20,25	0,1197	0,1179	1 3 1
				0,1224	3 1 2
				0,1224	2 1 3
s.s. . . .	41,6	20,8	0,1261	0,1255	2 1 1
				0,1255	1 1 3
m-st. . . .	48,1	24,05	0,1660	0,1659	4 0 0
				0,1659	0 4 0
				0,1659	0 0 4

durch W-Bausteine an den Ecken dargestellte einfachprimitive Parallelepiped zu

$$a = 3,85 \text{ \AA},$$

$$b = 3,79 \text{ \AA},$$

$$c = 3,85 \text{ \AA},$$

$$\beta = 79,45^\circ.$$

Es sind auf dem Film noch weitere Linien bei größeren  $\theta/2$ -Werten vermessen worden. Infolge der immer zahlreicher werdenden Überschneidungen ist aber eine eindeutige Indizierung nicht mehr möglich.

Das oben beschriebene Gitter ist mit dem in unserer ersten Arbeit beschriebenen nicht identisch. Auf Grund des gleichen Oxydationswertes lag die Vermutung nahe, daß es sich um 2 Modifikationen des  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  handelt.

Ein qualitativer Versuch bestätigte zunächst diese Annahme. Etwa 50 mg  $\text{WO}_3$  wurden mit aktivem Wasserstoff in einer Apparatur, die weiter unten beschrieben wird, reduziert und im Hochvakuum auf  $800^\circ$  5 Stunden lang erhitzt. Das Röntgenogramm zeigte neben den Linien der mit atomarem Wasserstoff hergestellten Ausgangssubstanz die charakteristischen Linien des oben beschriebenen Gitters des  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ .

Bei der quantitativen Überprüfung verließen wir jedoch den zuerst beschrittenen Weg der Titration mit  $\text{KMnO}_4$ . Wenn man auch bei Anwendung der Titration mit  $\text{KMnO}_4$  mit äußerst geringen Substanzmengen (50 mg) auskommt, so kann man doch nicht auf Grund dieser Analyse entscheiden, ob das in unserer ersten Arbeit (l. c.) bereits erwähnte Wasser vom oberflächenaktiven Reduktionsprodukt nur absorbiert oder doch fester an das Gitter gebunden ist. Bei unserer früheren Berechnungsart auf Grund der Titration hatte es sich herausgestellt, daß die Berücksichtigung des Wassers keinen wesentlichen Einfluß auf die Ermittelung des Oxydationswertes hatte.

Die Anwendung der gewichtsanalytischen Methode ließ sich daher nicht mehr umgehen; es mußte somit auch in Kauf genommen werden, daß die nunmehr erforderliche 10—12fache Menge  $\text{WO}_3$  entsprechend größere Einwirkungszeiten des aktiven Wasserstoffs bedingte.

Hierbei kamen wir zu ganz überraschenden Ergebnissen. Unter anderem wurde festgestellt,

1. das der Oxydationswert der mit atomarem und molekularem Wasserstoff hergestellten violetten Substanzen der gleiche ist;
2. daß nur die mit atomarem Wasserstoff behandelte Substanz Wasserstoff enthält;

3. somit zwei verschiedene Stoffe vorliegen und die Annahme eines Modifikationswechsels hinfällig wird.

### III. Hauptversuche

#### a) Apparatur

Zur Darstellung der Wolframoxyde vermittelst Anwendung aktiven Wasserstoffs diente die in Fig. 1 wiedergegebene Apparatur.

Der aktive Wasserstoff wurde in üblicher Weise durch Glimmentladung erzeugt.

Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff (*A*) wurde in Waschflaschen (*B*<sub>1</sub> und *B*<sub>2</sub>) mit H<sub>2</sub>O-Dampf beladen, trat durch ein Metallregulierventil (*C*) in die 2 m lange Entladungsrohre von 25 mm Durchmesser (*D*) ein und wurde kontinuierlich durch eine Quecksilberdiffusionspumpe mit angeschlossener Ölpumpe abgesaugt. Das Metallventil wurde so eingestellt, daß sich im Entladungsraum im strömenden Wasserstoff ein Druck von 0,5—0,6 mm Hg einstellte.

Der Druck wurde mit einem Mac Leod gemessen. An die Aluminiumelektroden (*E*), die, um örtliches Erhitzen zu vermeiden, eine Oberfläche von 120 cm<sup>2</sup> hatten, wurde auf 3000 Volt transformierter Wechselstrom von 100 Perioden gelegt. Es floß dann durch die Röhre ein Strom von etwa 40 mA. Das Entladungsrohr war so eingerichtet, daß der Wasserstoff fast die ganze Entladungsstrecke in Richtung auf die Pumpe durchströmte. Ferner war das Rohr mit einem mit Schliff verbundenem Abzweig (*G*) versehen. Diese Vorrichtung gestattete, sowohl die in einem einseitig offenen Porzellschiffchen befindliche Substanz mühelos in die Entladungsstrecke zu bringen und ferner die für die Röntgen (*L*)- und Gewichts (*M*)-Analyse benötigten Proben unter vollkommenem Luftabschluß nach Beendigung des Versuches abzufüllen. Diese Vorsichtsmaßregeln waren erforderlich, weil, wie sich später herausstellte, eine Reihe von Reduktionsprodukten lufempfindlich waren.

Sowohl für den Transport, als auch für das intensive Durchrühren der Substanz während des Versuches diente eine frei bewegliche Magnetspule, mit der man entweder durch eine Stahlkugel das

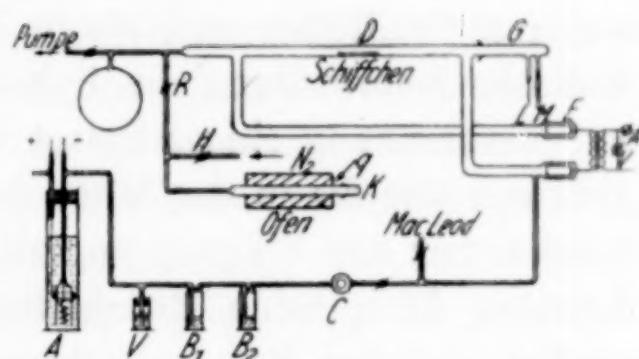


Fig. 1

Schiffchen an die benötigte Stelle vorwärtsstoßen oder einen S-förmig gebogenen dünnen Eisenhaken als Rührer bewegen konnte.

### b) Analyse

Die Reduktionsprodukte, die durchschnittlich 15 Stunden lang unter den angegebenen Bedingungen behandelt waren, wurden folgendermaßen analysiert.

Nachdem mit Hilfe der magnetisch bewegten Stahlkugel das Schiffchen bis zur Einmündung des Füllrohres (*M*) geschoben war, wurde mit dem gleichfalls magnetisch bewegten Rührhaken die Probe dorthin entleert. Das Volumen des Füllrohres war mit Hilfe einer Mikrobürette auf  $0,01 \text{ cm}^3$  geeicht. Das Füllrohr wurde dann im Hochvakuum abgeschmolzen und gelangte zusammen mit einem anderen Schiffchen und einem Wägeglas zur Wägung. Aus diesem Füllrohr konnte dann die Substanz in das mitgewogene Schiffchen zur Verbrennung eingeschüttet werden. Zur Vermeidung von Glassplittern war die in der Mitte des Füllrohres befindliche Verjüngung bereits vor der Wägung angeritzt. Mit einem glühenden Glasfaden konnten dann beide Rohrhälften splitterfrei getrennt werden. Es mußte jeglicher Substanzverlust beim Einschütten peinlichst vermieden werden.

Die Verbrennung erfolgte in der oben beschriebenen Weise mit trockenem Sauerstoff. Zum Auffangen des entweichenden Wassers war gleichfalls ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr an das Pyrexrohr angeschlossen. Zwischen Schiffchen und dem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr wurde das Verbrennungsrohr mittels eines Aluminiumblockes auf  $110^\circ$  gehalten, um jegliche Kondensation des Wasserdampfes zu vermeiden. Nach hinreichender Abkühlungszeit in strömendem Sauerstoff (30 Minuten) erfolgte die Auswaage. Hierbei gelangte zur Wägung:

1. Schiffchen + oxydierte Substanz + den beiden Füllrohrhälften + Wägeglas;
2. Schiffchen +  $\text{WO}_3$ ;
3.  $\text{CaCl}_2$ -Rohr.

Die Wägungen vor und nach der Verbrennung sind jedoch erst dann miteinander vergleichbar, wenn die durch das Evakuieren des Füllrohres bedingte Luft-Gewichtsdifferenz auskorrigiert ist. Ferner mußten die Wägungen innerhalb des gleichen Tagesabschnittes ausgeführt werden, da sonst die von der Wasserhaut auf dem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr herrührenden Gewichtsdifferenzen die Analyse beeinträchtigt hätten.

Zur Röntgenanalyse wurde die Markkapillare (*L*) in der oben beschriebenen Weise mit der betreffenden Substanz im Vakuum gefüllt. Um zu vermeiden, daß die Kapillare durch den äußeren Luftdruck eingedrückt würde, war sie außen mit einer dicken Paraffinschicht überzogen. Nachdem das Füllrohr (*M*) abgeschmolzen war, wurde die Apparatur durch den Hahn (*H*) mit Stickstoff gefüllt. Erst dann konnte das Paraffin mit heißem Benzol heruntergelöst werden. Die Kapillare wurden dann abgeschmolzen und in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera zur Röntgenaufnahme befestigt.

### c) Versuchsergebnisse

#### a) Darstellung von $W_4O_{10}(OH)_2$

Wir stellten fest, daß  $WO_3$  durch Einwirkung von atomarem Wasserstoff übergeführt wird in die Verbindung  $W_4O_{10}(OH)_2$ . Wie die Analysen zeigen (vgl. Tabelle 3), konnten wir 500—800 mg  $WO_3$  (Substanz I, Korngröße  $10^{-6}$  cm) in 13 Stunden vollständig zu  $W_4O_{10}(OH)_2$  reduzieren. Aber auch wenn wir die gleiche Menge  $WO_3$  30 Stunden lang mit aktivem Wasserstoff behandelten, behielt das Reduktionsprodukt die Zusammensetzung  $W_4O_{10}(OH)_2$ . Es ist damit einmal bewiesen, daß diese Formel keinen an eine bestimmte Reduktionszeit gebundenen Zufallswert darstellt, und dann, daß die Einwirkung von aktivem Wasserstoff auf  $WO_3$  bei Zimmertemperatur mit der Bildung von  $W_4O_{10}(OH)_2$  abgeschlossen ist.

$W_4O_{10}(OH)_2$  besitzt eine tiefviolette Farbe und oxydiert sich an der Luft äußerst leicht zu  $WO_3$ . Das Gitter dieser Substanz (*B*-Gitter,

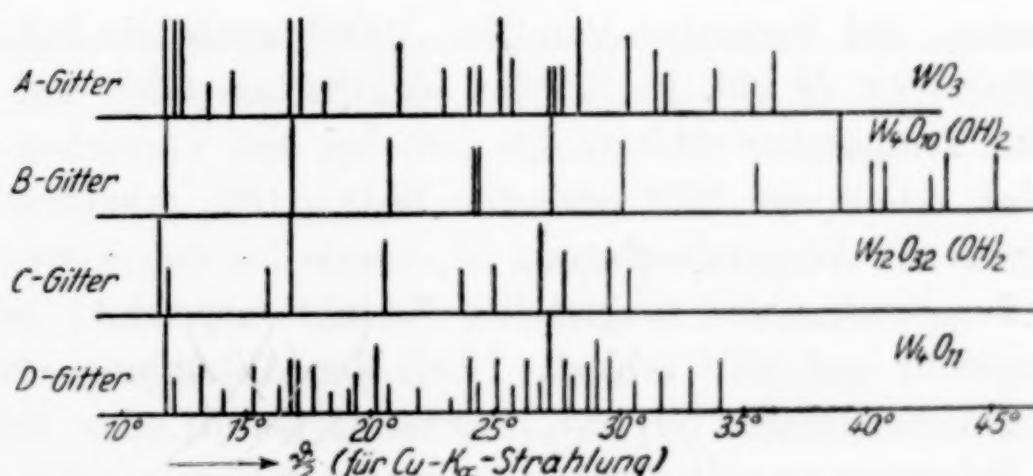


Fig. 2

vgl. Fig. 2) unterschied sich deutlich von dem des  $WO_3$  (*A*-Gitter) und war identisch mit dem in unserer ersten Arbeit beschriebenen Gitter, das wir ursprünglich für  $W_4O_{11}$  hielten.

Reduktionsversuche mit hoch erhitztem  $WO_3$  mit großer Korngröße (Substanz II, Korngröße  $10^{-5}$  cm) zeigten, daß hier die Anlagerung von Wasserstoff sehr viel langsamer verläuft. Der Fortschritt der Reduktion mit der Zeit ist an den Punkten  $P_1$  und  $P_2$  in Fig. 3 zu ersehen. Auf Grund dieser Arbeit kamen wir zum Ergebnis, daß die früher mit  $W_8O_{23}$  bezeichnete Zwischenstufe nicht existiert, sondern durch die nach einer gewissen Zeit außerordentlich langsam fortschreitende Reduktion von  $WO_3$  großer Korngröße vorgetäuscht war. Da bekannt ist, daß die Einwirkung aktiven Wasserstoffs nur die Oberfläche, nicht die darunterliegenden Schichten  $WO_3$  angreift, müssen auch größere Körner eine längere Einwirkungszeit beanspruchen<sup>1)</sup>.

### β) Isobarer Abbau von $W_4O_{10}(OH)_2$

Von dem dargestellten  $W_4O_{10}(OH)_2$  wurde eine Isobare bei dem Druck  $p = 10^{-3}$  mm Hg aufgenommen. Diese Methode konnte deshalb Anwendung finden, weil die Zersetzungsdrücke der dargestellten Substanzen nur bei bestimmten Temperaturen meßbare Werte annahmen, darunter aber außerordentlich klein bleiben.

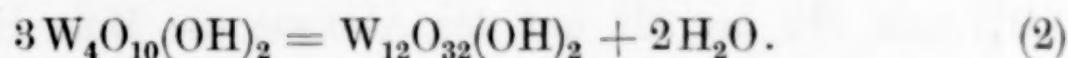
Die Isobare wurde in der Weise bestimmt, daß für jeden einzelnen Versuch immer wieder neues  $W_4O_{10}(OH)_2$  dargestellt wurde, das dann auf eine Temperatur bis zu  $1000^\circ$  C im Hochvakuum ( $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg) mehrere Stunden unter dauerndem Absaugen erhitzt wurde.

Das erhaltene Produkt wurde, wie oben angegeben, analysiert. Bis  $350^\circ$  konnte die Ausgangssubstanz mit Hilfe eines Aluminiumblockes im Entladungsrohr selbst, das aus Jenaer Glas bestand, erhitzt werden. Bei Versuchen von  $350$ — $1000^\circ$  wurde die Substanz in einem Quarzrohr (q vgl. Fig. 1) im elektrischen Ofen auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Da sich bei den Versuchen herausstellte, daß schon auf  $200^\circ$  erhitztes  $W_4O_{10}(OH)_2$  erheblich luftbeständiger als die Ausgangssubstanz ist, wurde bei den Versuchen bei höherer Temperatur das hergestellte Reduktionsprodukt schon im Entladungsrohr auf  $350^\circ$  erhitzt. Nach der Abkühlung wurde die Apparatur durch Hahn (H) mit Stickstoff gefüllt, das Schiffchen mit der Substanz aus dem Entladungsrohr herausgezogen und im strömenden Stickstoff in das Quarzrohr eingeführt. Nach Verschluß des Quarzrohres mit einer mit Pizein aufgekitteten Glaskappe (K)

<sup>1)</sup> Versuche mit wenigen Milligrammen der Substanz II (Korngröße  $10^{-5}$  cm) bestätigten nach einer Einwirkungsdauer des aktiven Wasserstoffs von etwa 15 Stunden röntgenographisch einwandfrei die Bildung von  $W_4O_{10}(OH)_2$ .

konnte Hahn (H) geschlossen und das Quarzrohr zusammen mit der Entladungsrohre evakuiert werden.

Bei den Abbauversuchen wurde eine neue Substanz von der Formel  $W_{12}O_{32}(OH)_2$  gefunden. Aus dem Ausgangsprodukt ergibt sich diese Verbindung nach folgender Gleichung:



Die dargestellte Substanz behält im Gegensatz zu  $W_4O_{10}(OH)_2$  auch bei tagelangem Stehen an der Luft die tiefviolette Farbe, ist also erheblich weniger empfindlich gegen Luftsauerstoff.

Es ist besonders bemerkenswert, daß wir bei Versuchen,  $WO_3$  mit molekularem Wasserstoff bei 500—550° zu reduzieren, Substanzen erhielten, in denen wir röntgenographisch  $W_{12}O_{32}(OH)_2$  einwandfrei nachweisen konnten. Die Versuche, diese Verbindung auch durch Reduktion von  $WO_3$  mit molekularem Wasserstoff unter Anwendung der für sie auf Grund der Reduktionsgleichgewichte maßgeblichen  $H_2/H_2O$ -Gemische rein darzustellen, werden fortgesetzt.

$W_{12}O_{32}(OH)_2$  zeigte im Röntgenogramm wiederum ein neues Gitter (C-Gitter, vgl. Fig. 2). Es gelang uns auch dieses DEBYE-SCHERRER-Diagramm auszuwerten. Wir stellten ein tetragonales Gitter von folgender quadratischer Form fest.

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0399 (h^2 + k^2) + 0,0446 l^2. \quad (3)$$

Aus dieser Gleichung errechnen sich die Gitterkonstanten zu:

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,85 \text{ \AA} \\ c = 3,65 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(bezogen auf den entsprechenden} \\ \text{Bereich des Gitters } B) \end{array}$$

Tabelle 2

J	2d	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	$h \ k \ l$
st. . . .	23,0	11,5	0,0398	0,0399	1 0 0
s. . . .	24,3	12,15	0,0444	0,0446	0 0 1
s. . . .	32,60	16,30	0,0788	0,0798	1 1 0
st. . . .	33,7	16,85	0,0840	0,0845	1 0 1
m. . . .	41,2	20,6	0,1238	0,1244	1 1 1
s.s. . .	47,2	23,6	0,1602	0,1596	2 0 0
s. . . .	50,0	25,0	0,1786	0,1784	0 0 2
st. . . .	53,8	26,9	0,2047	0,1995 0,2042	2 1 0 2 0 1
m-st. . .	55,6	27,8	0,2176	0,2183	1 0 2
m-st. . .	59,30	29,65	0,2450	0,2442	2 1 1
m. . . .	61,0	30,5	0,2575	0,2582	1 1 2

Bei sämtlichen Abbauversuchen bestimmten wir einerseits den Oxydationswert (bezogen auf  $4\text{WO}_3 = 928$ ), andererseits die bei der Verbrennung entstehenden Mole  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Tabelle 3).

In Fig. 3 sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Oxydationswerte in Molekulargewichtszahlen ( $M_1$ ) von 910 bis 928 auf der Abszisse die Mole  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M_3$ ) aufgetragen. Es ergibt sich aus den eingetragenen Werten folgendes Bild.

Tabelle 3

Nr. . . . .	1	2	3	4
Ausgangssubstanz: $\text{WO}_3$ . . . . .	I	I	I	I
Einwirkungszeit des aktiven Wasserstoffs in Stdn. . . . .	30	15	21	15
Isobarer Abbau: a) Zeit in Stdn. . . . .	—	$2\frac{1}{2}$	1	$3\frac{1}{2}$
b) Temp. . . . .	—	$100^\circ$	$100^\circ$	$153^\circ$
Einwaage (reduz. Substanz) $G_1$ in g	24,32163	23,32653	23,74796	24,19980
Auswaage (oxyd. Substanz) $G_2$ in g	24,32062	23,32516	23,74640	24,19952
$G_2 - G_1$ . . . . .	-0,00101	-0,00137	-0,00156	-0,00028
Luftinhalt des Füllrohrs in g Luft	0,00087	0,00082	0,00092	0,00082
Wasser in g . . . . .	0,01223	0,01180	0,01428	0,01042
$\text{WO}_3$ in g . . . . .	0,58128	0,59694	0,75815	0,57440
Reduzierte Substanz (ohne $\text{H}_2\text{O}$ ) in g	0,57093	0,58733	0,74635	0,56508
$M_1 = \text{Molgewicht } \text{W}_n\text{O}_m$ . . . . .	911,46	913,06	913,54	912,76
$M_3 = \text{Mole } \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,09	1,02	0,97	0,94
Röntgenfilm zeigt Gitter . . . . .	B	B	B	B
Nr. . . . .	5	6	7	8
Ausgangssubstanz: $\text{WO}_3$ . . . . .	I	I	I	I
Einwirkungszeit des aktiven Wasserstoffs in Stdn. . . . .	12	16	24	22
Isobarer Abbau: a) Zeit in Stdn. . . . .	7	5	3	3
b) Temp. . . . .	$185^\circ$	$240^\circ$	$300^\circ$	$350^\circ$
Einwaage (reduz. Substanz) $G_1$ in g	24,24930	23,96752	23,58042	23,56119
Auswaage (oxyd. Substanz) $G_2$ in g	24,25175	23,97425	23,58851	23,56889
$G_2 - G_1$ . . . . .	0,00245	0,00673	0,00809	0,00770
Luftinhalt des Füllrohrs in g Luft	0,00081	0,00076	0,00093	0,00094
Wasser in g . . . . .	0,00868	0,00420	0,00460	0,00382
$\text{WO}_3$ in g . . . . .	0,60002	0,57391	0,63947	0,56508
Reduzierte Substanz (ohne $\text{H}_2\text{O}$ ) in g	0,58970	0,56374	0,62771	0,55450
$M_1 = \text{Molgewicht } \text{W}_n\text{O}_m$ . . . . .	912,06	911,58	911,0	910,60
$M_3 = \text{Mole } \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,75	0,37 <sub>6</sub>	0,36	0,34 <sub>8</sub>
Röntgenfilm zeigt Gitter . . . . .	B (C)	C	C	C

Tabelle 3 (Fortsetzung)

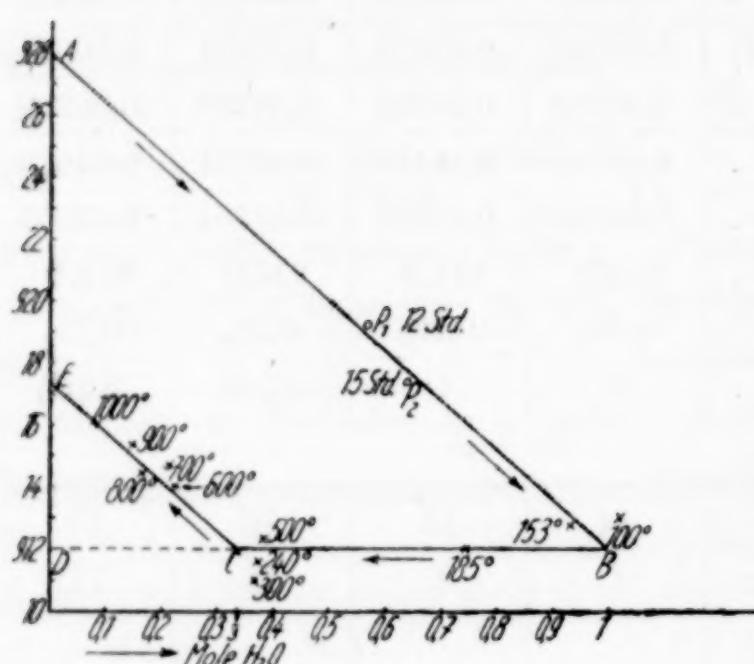
Nr. . . . . . . . . . .	9	10	11	12
Ausgangssubstanz: $\text{WO}_3$ . . . . .	I	I	I	I
Einwirkungszeit des aktiven Wasserstoffs in Stdn. . . . .	15	13	13	13
Isobarer Abbau: a) Zeit in Stdn. . . . .	3	3	4	3
b) Temp. . . . .	500°	550°	600°	700°
Einwaage (reduz. Substanz) $G_1$ in g	23,26801	23,53349	23,58629	23,55119
Auswaage (oxyd. Substanz) $G_2$ in g	23,27460	23,53942	23,59351	23,55745
$G_2 - G_1$ . . . . .	0,00659	0,00593	0,00722	0,00626
Luftinhalt des Füllrohrs in g Luft	0,00082	0,00081	0,00091	0,00084
Wasser in g . . . . .	0,00452	0,00305	0,00249	0,00229
$\text{WO}_3$ in g . . . . .	0,60743	0,58416	0,58271	0,54625
Reduzierte Substanz (ohne $\text{H}_2\text{O}$ ). . . . .	0,59714	0,57599	0,57391	0,53854
$M_1$ = Molgewicht $\text{W}_n\text{O}_m$ . . . . .	912,3	915,0	914,0	914,9
$M_3$ = Mole $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,38 <sub>4</sub>	0,26 <sub>9</sub>	0,22 <sub>1</sub>	0,21 <sub>6</sub>
Röntgenfilm zeigt Gitter . . . . .	C	C	C, B	B (D)

Nr. . . . . . . . . . .	13	14	15	16	17
Ausgangssubstanz: $\text{WO}_3$ . . . . .	I	I	I	II	II
Einwirkungszeit d. aktiven Wasserstoffs in Stdn. . . . .	15	15	13	15	11 $\frac{1}{2}$
Isobarer Abbau: a) Zeit in Stdn. . . . .	9	10	10	—	—
b) Temp. . . . .	800°	900°	1000°	—	—
Einwaage (reduzierte Substanz) $G_1$ in g . . . . .	23,27472	23,78575	23,94973	24,05427	23,69741
Auswaage (oxydierte Substanz) $G_2$ in g . . . . .	23,28064	23,79227	23,95889	24,05443	23,69718
$G_2 - G_1$ . . . . .	0,00592	0,00652	0,00916	0,00016	-0,00023
Luftinhalt des Füllrohrs in g Luft . . . . .	0,00089	0,00103	0,00095	0,00103	0,00100
Wasser in g . . . . .	0,00142	0,00151	0,00105	0,01184	0,00938
$\text{WO}_3$ in g . . . . .	0,43980	0,51325	0,72536	0,95655	0,86032
Reduzierte Substanz (ohne $\text{H}_2\text{O}$ ). . . . .	0,43 335	0,50 625	0,71 610	0,94 558	0,85 217
$M_1$ = Molgewicht $\text{W}_n\text{O}_m$ . . . . .	914,4	915,4	916,4	917,4	919,2
$M_3$ = Mole $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,16 <sub>6</sub>	0,15 <sub>2</sub>	0,07 <sub>4</sub>	0,64	0,56
Röntgenfilm zeigt Gitter	B, D	B, D	B, D	A, B	A, B

Bei der Herstellung der Ausgangssubstanz  $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  durch Anlagerung von atomarem Wasserstoff an  $\text{WO}_3$  bewegen wir uns auf

der Geraden  $AB$ . Die Punkte  $P_1$  und  $P_2$  wurden bei der Reduktion von  $\text{WO}_3(\text{II})$  in 12 bzw. 15 Stunden Einwirkungszeit des aktiven Wasserstoffs erhalten. Die Anlagerung von Wasserstoff ist, wie oben erwähnt, bei der Stufe  $\text{W}_4\text{O}_{12}\text{H}_2$  bzw.  $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Koordinaten: 912; 1) abgeschlossen. Bis etwa  $150^\circ$  ist  $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  beständig. Von  $150^\circ$  ab erfolgt  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung längs der Geraden  $BC$ . Bei  $240^\circ$  ist die Ausgangssubstanz in  $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  (Koordinaten: 912; 0,33) übergegangen. Diese Verbindung bleibt bis  $500^\circ$  beständig. Die Versuchsergebnisse oberhalb  $500^\circ$  liegen

nicht mehr auf der Geraden  $BC$ , die bei dem Abbauversuch unterhalb  $500^\circ$  erhalten wurde, sondern auf einer neuen Geraden ( $EC$ ), deren Richtung von der der ursprünglichen deutlich abweicht. Somit muß ein vom ersten Abbauvorgang wesentlich verschiedener eingetreten sein. Auf Grund des gewichtsanalytischen Befundes mußte eine  $\text{H}_2$ -Abgabe stattgefunden haben. Die Gerade  $EC$  liegt tatsächlich



Durch dauerndes Abpumpen des Wasserstoffs wird das durch Gleichung (12) dargestellte Gleichgewicht nach rechts verschoben. Die gleichzeitig beobachtete Sinterung verhindert jedoch ein ungehörtetes Freiwerden des Wasserstoffs und erklärt ein Zurückhalten des übrigen Wasserstoffs im Gitter, woraus folgt, daß eine restlose Verschiebung des Gleichgewichtes (12) bis zum Auftreten von  $WO_3$  bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht erfolgen kann.

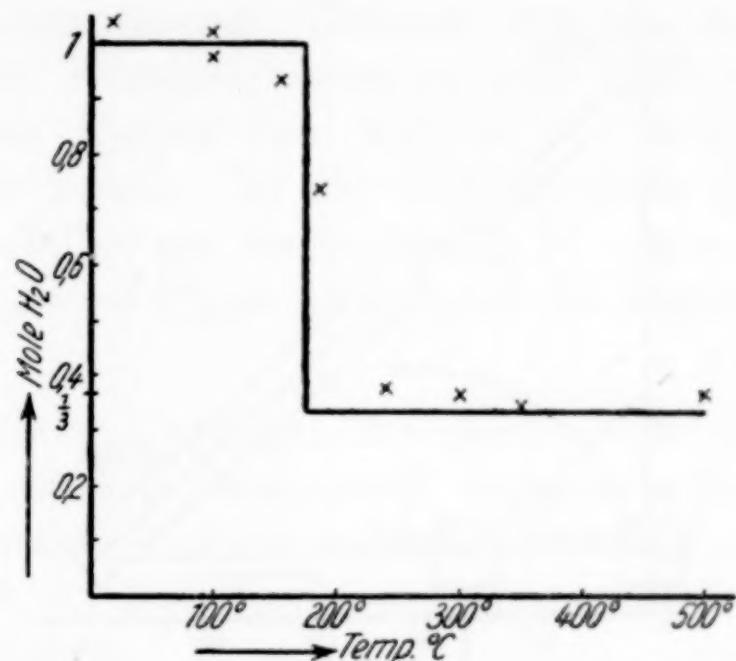


Fig. 4

Das gefundene *B*-Gitter ist somit einer Mischphase zuzuordnen und zeigt erst bei  $W_4O_{10}(OH)_2$  stöchiometrische Verhältnisse.  $W_4O_{10}(OH)_2$  oder  $W_4O_{12}H_2$  als Endglied bedeutet somit, daß das *B*-Gitter für die Mischphase  $W_4O_{12} \cdot nH_2$  ( $n < 1$ ) zuständig ist.

In Fig. 4 ist der isobare Abbau bis  $500^{\circ}$  als Kurvenzug dargestellt.

#### γ) Röntgenographische Diskussion

Sämtliche Versuchsproben wurden nach der DEBYE-SCHERRER-Methode untersucht. Da die Präparate nur in fein kristalliner Form vorlagen, konnten keine Drehkristallaufnahmen gemacht werden. Da jedoch sämtliche Gitter durch Deformation eines einfach primitiven Elementarkörpers entstanden sind, ließen sich nach den in unserer früheren Arbeit (l. c.) angegebenen Gesichtspunkten durch die Diskussion der einzelnen Linienaufspaltungen auf Grund der aus den quadratischen Formen ableitbaren mathematischen Beziehungen die Röntgenogramme (vgl. Fig. 2) auswerten. Beim Vorliegen mehrfach primitiver Elementarkörper wäre eine ähnliche röntgenographische Deutung aussichtslos gewesen.

Der Gang der Reduktion von  $WO_3$  mit aktivem Wasserstoff und der darauf folgende isobare Abbau ergibt auf Grund der Röntgenanalyse kristallographisch folgendes Bild (vgl. Fig. 5). Im  $WO_3$ <sup>1)</sup>-Gitter (*A*-Gitter) sind die Sauerstoffbausteine, wie aus den verschiedenen W-O-Abständen zu ersehen ist, stark deformiert. Die im Gitter vorhandenen Spannungen treten außerdem in der niederen Symmetrie des Gitters (triklin) zutage.

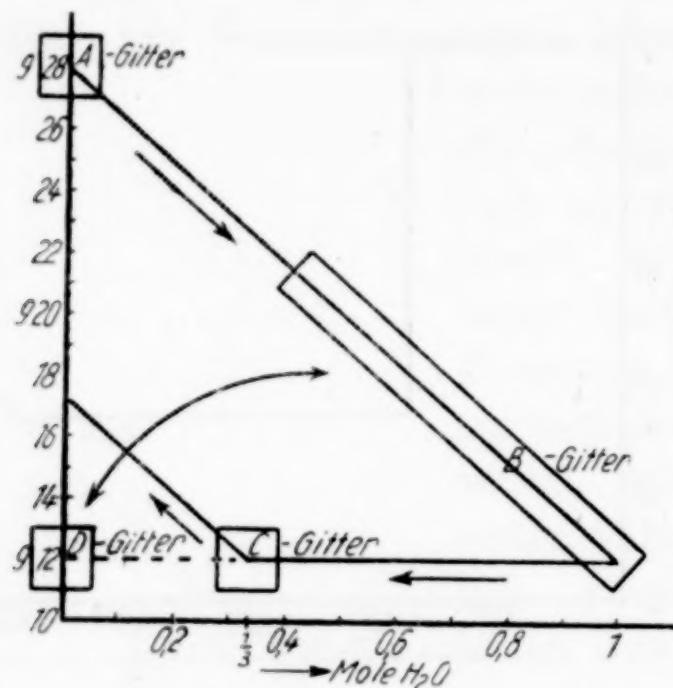


Fig. 5

Der Einbau von Wasserstoff im triklinen  $WO_3$ -Gitter führt zu dem tetragonalen, fast kubischen *B*-Gitter. Diese zunächst überraschende Symmetrieerhöhung ist nur so zu erklären, daß durch die kontrapolarisierende Wirkung der H-Ionen, die durch die deformierten Sauerstoffionen entstandenen Spannungen im Gitter fast vollkommen ausgeglichen werden.

Beim isobaren Abbau geht nun das *B*-Gitter durch Wasserverlust in ein neues tetragonales Gitter (*C*-Gitter) über. Durch einen Vergleich der Gitterkonstanten der beiden Gitter ergibt sich, daß die *c*-Achse kleiner, die *a*-Achse dagegen größer geworden ist. Wenn wir annehmen, daß aus dem *B*-Gitter  $H_2O$  aus je 2 Schichten austritt, während die dritte ungestört bleibt, so muß damit eine Stauchung des Gitters längs der *c*-Achse verbunden sein. Die angeführten Unterschiede der Gitterkonstanten bestätigen tatsächlich diese Stauchung. Es ist bei dem *C*-Gitter bemerkenswert, daß auch

<sup>1)</sup> H. BRÄKKEN, Z. Kristallogr. 78 (1931), 484.

die erheblich kleinere Anzahl von Wasserstoffionen im Gitter doch noch so weit kontrapolarisierend wirkt, daß die tetragonale Symmetrie aufrecht erhalten bleibt.

Wie wir aus dem Gitter der bei höherer Temperatur entstehenden Mischphase  $W_4O_{12} \cdot nH_2$  ( $n < 1$ ) (B-Gitter) ersehen, ermöglicht der geringe Wasserstoffgehalt im  $WO_3$ -Gitter eine tetragonale Symmetrie aufrecht zu erhalten.

Die kontrapolarisierende Wirkung erstreckt sich somit mindestens auf einen Elementarbereich in jeder Richtung, wie bereits unsererseits beim Einbau von  $MgO$  in das  $ZrO_2$ -Gitter<sup>1)</sup> nachgewiesen werden konnte. Da die Zahl der einen Elementarkörper umschließenden Zellen aus der Beziehung  $3^3 - 1 = 26$  gegeben ist, genügt somit eine rund 4%ige Anwesenheit des kontrapolarisierenden Mediums.

Im  $W_4O_{11}$ -Gitter (D-Gitter), das gleichfalls bei höherer Temperatur entsteht, ist kein Wasserstoff enthalten. Der Fortfall der kontrapolarisierenden Wirkung bedingt automatisch die Symmetrierniedrigung.  $W_4O_{11}$  besitzt, wie der experimentelle Befund zeigt, ein monoklines Gitter.

Somit stehen die röntgenographischen Ergebnisse dieser Arbeit einmal im vollen Einklang mit dem analytischen Befund, andererseits vermochten sie, wie oben erwähnt, auch dort Klarheit zu schaffen, wo die chemische Analyse allein nicht mehr zum Ziele führte.

#### IV. Schlußfolgerungen

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die Reduktion von  $WO_3$  mit aktivem Wasserstoff bei Zimmertemperatur zu der Verbindung  $W_4O_{10}(OH)_2$  führt. Man wird folgern können, daß auch in anderen Fällen die Reduktion von Oxyden mit Wasserstoff zunächst über eine Wasserstoffanlagerung verläuft, wie wir es zum erstenmal am Beispiel des  $WO_3$  experimentell bewiesen haben.

Auch diese Arbeit bestätigt, daß das Wolframion neben der 6wertigen Stufe auch gleichzeitig in der 4wertigen Stufe vorliegt, wie es sich nach raumchemischen Überlegungen in Anlehnung an den Begriff der Koordinationszahl ohne weiteres erklären läßt.

<sup>1)</sup> F. EBERT u. E. COHN, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 321.

Die analytisch gefundenen Resultate stehen ferner ausgezeichnet mit raumchemischen Vorstellungen im Einklang, die sich aus dem Gitterbau herleiten und zur zwangsläufigen Ablehnung von Formeln, wie  $W_5O_{14}$  oder  $W_5O_9$  führen müssen.

Die Existenz des  $W_4O_{11}$  ist als gesichert zu betrachten, so daß die Anschauungen WÖHLER's einer nochmaligen Überprüfung zu unterziehen wären.

Ein Hydroxyd von der Formel  $W_4O_{10}(OH)_2$ , das von uns einwandfrei nachgewiesen wurde, zieht die Existenz eines Oxydes  $W_4O_{11}$  nach sich. WÖHLER sind bei seinen Gleichgewichtsmessungen die ersten Reduktionsstufen entgangen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es ferner, die Verbindung herzustellen zwischen der Arbeitsweise mit atomarem Wasserstoff einerseits und der Arbeitsweise mit molekularem Wasserstoff andererseits, die durch das erbrachte Versuchsmaterial gerade durch die Kombination analytischer und röntgenographischer Untersuchungsmethoden als gelöst zu betrachten ist. Entsprechende Versuche am  $MoO_3$  sind augenblicklich noch im Gange; sie haben jedoch bereits zu dem Ergebnis geführt, daß auch die Reduktion von  $MoO_3$  über eine Wasserstoffanlagerung, jedoch unter anderen stöchiometrischen Verhältnissen verläuft. Hierüber werden wir demnächst berichten.

#### V. Zusammenfassung

1. Bei den Versuchen  $WO_3$  mit aktivem Wasserstoff bei Zimmertemperatur zu reduzieren, wurde festgestellt, daß der Wasserstoff angelagert wird unter Bildung von  $W_4O_{10}(OH)_2$ . Es ist anzunehmen, daß auch in anderen Fällen die Reduktion von Oxyden mit Wasserstoff zunächst über eine Wasserstoffanlagerung verläuft, wie wir es zum erstenmal am Beispiel des  $WO_3$  experimentell bewiesen haben.

2. Durch isobaren Abbau wurde aus  $W_4O_{10}(OH)_2$  unter  $H_2O$ -Abspaltung eine neue Verbindung von der Formel  $W_{12}O_{32}(OH)_2$  hergestellt.

Abbauversuche bei höherer Temperatur führten zu einem Gemisch von  $W_4O_{11}$  und einer Mischphase  $W_4O_{12} \cdot nH_2$  ( $n < 1$ ).

3. Sämtliche analytischen Ergebnisse wurden durch die Röntgenanalyse bestätigt und wesentlich ergänzt.

Folgende Gitterkonstanten wurden gemessen für:

$W_4O_{10}(OH)_2$ : tetragonale Symmetrie  $a = 3,79 \text{ \AA}$   
 $c = 3,74 \text{ ,}$

$W_{12}O_{32}(OH)_2$ : tetragonale Symmetrie  $a = 3,85 \text{ ,}$   
 $c = 3,65 \text{ ,}$

$W_4O_{11}$ : monokline Symmetrie  $a = 3,85 \text{ ,}$   
 $b = 3,79 \text{ ,}$   
 $c = 3,85 \text{ ,}$   
 $\beta = 79,45^\circ$

Diese Daten gelten für ein Parallelepiped, das nur an den Ecken mit Wolframbausteinen besetzt ist; die Identitätsperioden wurden nicht festgelegt.

**Breslau**, Röntgenlaboratorium des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1935.

## Zur Korrosionsgeschwindigkeit des Duraluminiums

Von G. TAMMANN und W. BOEHME

Mit 5 Figuren im Text

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Duraluminiums in Salzsäure wird durch die Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sehr beschleunigt, weil diese Ausscheidungen sich in metallischem Kontakt mit dem Grundmetall befinden und daher die Bildung von Lokalelementen um diese Ausscheidungen herum möglich ist. Dagegen wirken die Cu-Teilchen, welche aus dem Al-Cu-Mischkristall stammen, auf die Auflösungsgeschwindigkeit nicht beschleunigend ein, weil ihnen der metallische Kontakt mit dem Grundmetall fehlt.

Die Löslichkeit des Cu im festen Al wird durch die Kurve *a b* der Fig. 1 wiedergegeben<sup>1)</sup>. Mit dem gesättigten Mischkristall ist im Gleichgewicht die Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

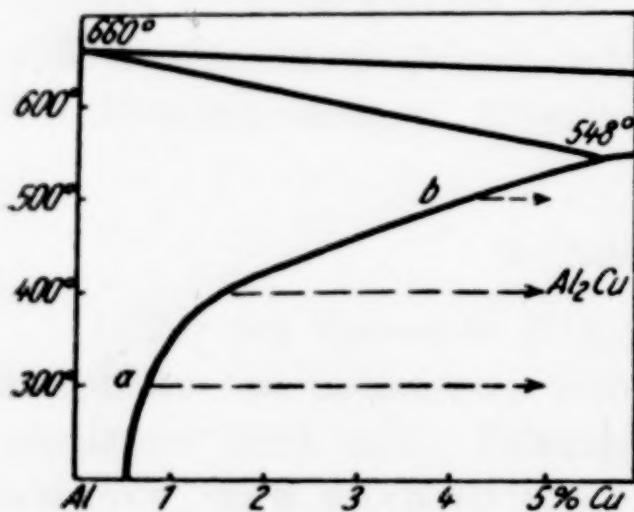


Fig. 1

Bei Temperaturen über 300° stellt sich das Gleichgewicht zwischen dem aluminiumreichen Mischkristall und der Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$  schnell ein. Beim Erhitzen der Legierungen mit 1—4% Cu löst sich die Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$  schnell im ungesättigten Mischkristall auf und bei langsamer Abkühlung scheidet sie sich wieder aus.

Schrekt man aber eine Legierung

mit 4% Cu von 500° auf 20° ab, so erhält man einen übersättigten Mischkristall, dessen Härte<sup>2)</sup> mit der Zeit sehr erheblich anwächst. Bei höherer Temperatur erfolgt das Anwachsen der Härte schneller, und bei 150° sinkt sie nach anfänglichem Anstieg sogar ab.

Bei 150° kann der Beginn der Ausscheidung mikroskopisch nicht erfaßt werden, wohl aber röntgenometrisch. Allerdings ist auch hier-

<sup>1)</sup> W. STENZEL u. I. WEERTS, Metallwirtsch. 12 (1933), 353.

<sup>2)</sup> W. FRAENKEL, Z. Metallk. 22 (1930), 84.

bei das Auftreten der Interferenzen der Kristallart  $Al_2Cu$  nicht der empfindliche Indikator, weil die Menge der ersten Ausscheidung sehr gering ist und ihr Korn sehr klein. Deutlicher wird der Beginn der Ausscheidung durch die Zunahme des Gitterparameters, entsprechend einer Volumenvergrößerung während der Ausscheidung. v. GÖLER und SACHS<sup>1)</sup> haben die Zunahme des Gitterparameters infolge der Ausscheidung von  $Al_2Cu$  nach 0,5 und 24 stündigem Erhitzen der übersättigten Mischkristalle auf bestimmte Temperaturen ermittelt.

Der Ausscheidungswirkung auf dem Gitterparameter parallel geht die Wirkung der Ausscheidung auf die Lösungsgeschwindigkeit, denn die Legierungen, in denen durch die Ausscheidung der Gitterparameter zugenommen hat, lösen sich in 0,9 n-HCl sehr viel schneller als die Legierungen, in denen eine solche Ausscheidung noch nicht stattgefunden hat. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei der Auflösung der Legierungen, in denen die Ausscheidung von  $Al_2Cu$  noch nicht stattgefunden hat, das Kupfer bei der Lösung als schwarzer Staub auf der Legierung zurückbleibt. Dieser schwarze Staub hat keinen metallischen Kontakt mit seiner Unterlage, infolgedessen wirken auch die Cu-Teilchen nicht lokalelementbildend und nicht beschleunigend auf den Lösungsvorgang. Dagegen haben die ausgeschiedenen  $Al_2Cu$ -Teilchen eine metallische Verbindung mit dem Grundmetall und da aus ihnen Salzsäure das Aluminium extrahiert, so bilden sich Lokalelemente, welche die Auflösung beschleunigen. Beim kurzdauernden Ätzen der Al-Cu-Legierungen mit einer 5%igen HF- und 5%igen HCl-Lösung bildet sich auf den Al-Cu-haltigen Legierungen eine schwarze Färbung. Bei den Legierungen, aus denen sich das  $Al_2Cu$  noch nicht ausgeschieden hat, ist diese Färbung leicht abwischbar, während bei den anderen Legierungen die Schwärzung nicht abwischbar war. Hierdurch wird die Annahme bestätigt, daß das schwarze Cu-Pulver, stammend aus dem Mischkristall, sich nicht in metallischem Kontakt mit dem Grundmetall befindet<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> v. GÖLER u. G. SACHS, Metallwirtsch. 8 (1929), 671.

<sup>2)</sup> Beim Ätzen von abgeschreckten übersättigten Legierungen  $Al + 4\%$  Cu sowie des technischen Duraluminiums mit einer Lösung von 3% HCl und 3% HF färben sich die einzelnen Kristallite und in 5—10 Sekunden durchläuft ihre Färbung die Reihenfolge der Farben dünner Schichten. Die Oktaederebenen der Kristallite durchlaufen die Farbenskala schneller als die der Dodekaeder-ebenen. Dasselbe Verhalten zeigt auch die Legierung  $Al + 4\%$  Cu, nachdem ihre Härte bei 20° erheblich gewachsen ist, und technische Duraluminiumlegierungen

Fig. 2 gibt die Resultate wieder, welche sich auf die Auflösung der Al-Cu-Legierung mit 4% Cu<sup>1</sup>) in verschiedenen Zuständen beziehen. Aufgetragen sind in Abhängigkeit von der Zeit in Minuten die entwickelten Kubikzentimeter Wasserstoff. Die mit Al bezeichnete Kurve bezieht sich auf das Reinaluminium. Die Kurve 1 gibt die Wasserstoffentwicklung beim Auflösen der von 500° abgeschreckten Legierung mit 4% Cu sofort nach dem Abschrecken wieder. Nach viertägigem Lagern bei 20° ist die Brinellhärte um

35% von 48 auf 65 kg/mm<sup>2</sup> gestiegen, die Auflösungsgeschwindigkeit ändert sich aber nicht merklich. Die betreffenden Auflösungskurven fallen innerhalb der Fehlergrenze mit der Auflösungskurve 1 zusammen. Es wurden die Auflösungsgeschwindigkeiten sofort nach dem Abschrecken von 500° und 5 Tage darauf mehrmals bestimmt. Aus den betreffenden Auflösungskurven der entwickelten H<sub>2</sub>-Menge

in Abhängigkeit von der Zeit ergaben sich Auflösungsgeschwindigkeiten, welche sich bis zu 20% unterschieden. W. FRAENKEL<sup>2</sup>) hat für technisches Duraluminium, welches außer Cu noch Mg und Si enthielt, die Gewichtsverluste bei ihrer Auflösung in HCl bestimmt. Auch er fand, daß die Auflösungsgeschwindigkeiten der abgeschreckten Legierungen, gleich nach dem Abschrecken und längere Zeit darnach, sich nicht wesentlich unterschieden, daß aber die auf 250° erhitzen Proben eine wesentlich größere Auflösungsgeschwindigkeit besitzen. Die vier Tage bei 20° gelagerte Legierung wurde eine Stunde auf 100° erhitzt. Die darauf erhaltene Lösungskurve ist in Fig. 2 mit 100° bezeichnet. Durch das Erhitzen auf 100° ist die Auflösungsgeschwindigkeit etwas gewachsen. Erhitzt man aber die Legierung eine Stunde auf 200°, so ist die Steigerung viel erheblicher. Die

sowohl gleich nach ihrem Abschrecken als auch nach der Härtung. Dagegen zeigen die Legierung Al + 4% Cu nach dem Erhitzen auf 350° und auch technisches Duraluminium, in welchem Ausscheidung stattgefunden hat, beim Ätzen keine Buntfärbung, wohl aber eine schwarze, nicht abwischbare Färbung.

<sup>1)</sup> Die Auflösung erfolgte in 0,9 n-HCl bei 17°. Die Metallplättchen waren 0,15 mm dick und hatten eine Oberfläche von 2,0 cm<sup>2</sup>. Gemessen wurde die entwickelte H<sub>2</sub>-Menge in Kubikzentimetern.

<sup>2)</sup> W. FRAENKEL, Z. Metallk. 14 (1922), 57.

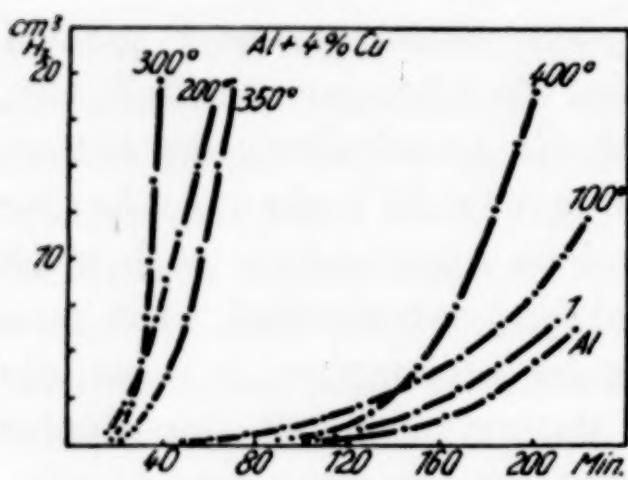


Fig. 2

betreffende Auflösungskurve ist mit  $200^\circ$  bezeichnet. Nach einstündigem Erhitzen auf  $300^\circ$  und darauffolgendem Abschrecken auf  $20^\circ$  ist die Auflösungsgeschwindigkeit wieder gestiegen, nach einstündigem Erhitzen auf  $350^\circ$  aber ist sie etwas gefallen, und noch stärker sinkt sie nach dem Erhitzen auf  $400^\circ$ .

Mit wachsender Einwirkungszeit der Salzsäure wächst die Auflösungsgeschwindigkeit stark an, um nach längeren Zeiten einen fast konstanten Wert zu erreichen (die Auflösungskurven werden geradlinig). Nach dem Erhitzen auf  $200$ – $300^\circ$  wächst die Auflösungsgeschwindigkeit schon nach Zeiten von  $20$ – $40$  Minuten sehr stark an, während bei den anderen Legierungen dieses Anwachsen erst nach  $160$  Minuten eintritt. Den Auflösungskurven der Fig. 2 kann man die Auflösungsgeschwindigkeit  $dv/dz$  in  $\text{cm}^3/\text{min}$  entnehmen. Trägt man diese in Abhängigkeit von den Erhitzungstemperaturen der Legierungen in Fig. 3 auf, so erhält man für die  $0,5$  und die  $24$  Stunden lang erhitzten Legierungen zwei verschiedene, durch ausgesprochene Maxima ausgezeichnete Kurven.

Wenn das Anwachsen der Auflösungsgeschwindigkeit durch die Ausscheidungen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , welche Lokalelemente bilden, bedingt ist, so ist das Anwachsen der Auflösungsgeschwindigkeit beim Erhitzen verständlich, denn die Zahl der ausgeschiedenen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Teilchen, die Zahl der Lokalelemente, wächst mit der Erhitzungstemperatur und -zeit an, und damit wächst auch die Auflösungsgeschwindigkeit. Wenn aber bei Steigerung der Erhitzungstemperatur über  $200$  bzw.  $300^\circ$  die Auflösung der zuvor ausgeschiedenen Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$  beginnt, so nimmt die Zahl der Lokalelemente ab. und die Auflösungsgeschwindigkeit sinkt.

Es ist also für die Auflösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur eine ähnliche Abhängigkeit zu erwarten, wie die entsprechende Abhängigkeit des Gitterparameters. Diese Zunahmen des Gitterparameters werden bestimmt durch die Mengen des unter  $300^\circ$  ausgeschiedenen Kupfers und des bei weiterer Temperatursteigerung über  $300^\circ$  wieder aufgelösten Kupfers, denn nach v. GÖLER und G. SACHS wächst der Gitterparameter von  $200$  bis  $300^\circ$  um  $0,0090 \text{ \AA}$  an und nimmt von  $300$ – $400^\circ$  um  $0,0015 \text{ \AA}$

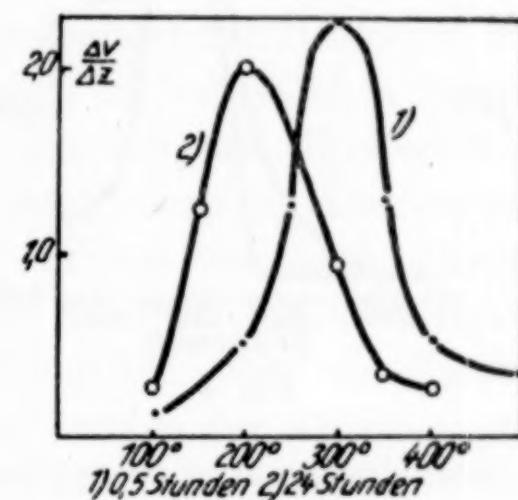


Fig. 3

ab. Diese Änderungen verhalten sich angenähert wie die ausgeschiedenen Kupfermengen. Aus der 4% Cu enthaltenden Legierung können sich bei 300° 3,5% Cu ausscheiden und beim Erhitzen von 300° auf 400° gehen, wie aus Fig. 1 ersichtlich, 0,7% Cu in Lösung.

In den Fig. 4 und 5 sind die von v. GÖLER und G. SACHS bestimmten Gitterparameter als Kreuze in Abhängigkeit von den Anlaßtemperaturen aufgetragen, außerdem als Punkte die Auflösungs-

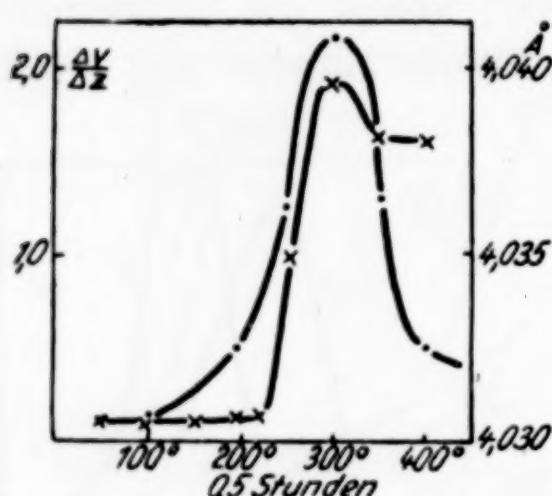


Fig. 4

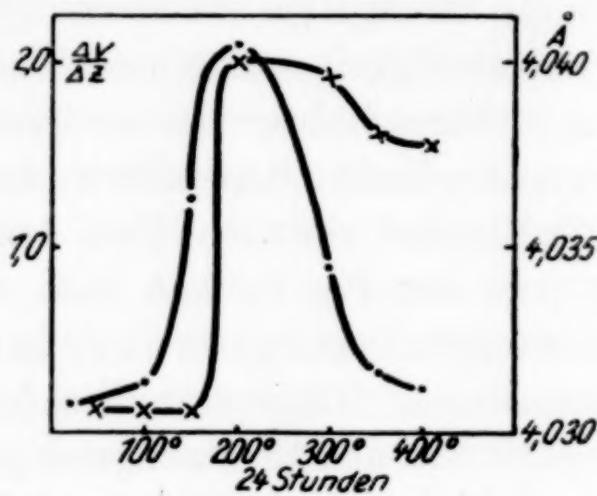


Fig. 5

geschwindigkeiten in  $\text{cm}^3/\text{min}$  für eine Oberfläche von  $2 \text{ cm}^2$ . Fig. 4 bezieht sich auf 0,5, Fig. 5 auf 24 Stunden langes Erhitzen.

Man ersieht, daß die Temperaturen des Beginns des Anwachsens des Gitterparameters und der Auflösungsgeschwindigkeit nahezu dieselben sind und daß dasselbe auch für die Temperaturen der Abnahme des Gitterparameters und der Auflösungsgeschwindigkeit zutrifft. Die Gründe des stärkeren Abfalls der Auflösungsgeschwindigkeit im Vergleich zu der des Gitterparameters sind allerdings nicht ersichtlich. Das Anwachsen der Auflösungsgeschwindigkeit infolge der Ausscheidung kann mit den mikroskopisch sichtbarwerdenden  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Teilchen nicht verglichen werden, denn diese Teilchen werden erst nach zweiwöchentlichem Erhitzen bei  $200^\circ$ <sup>1)</sup> sichtbar. Der Gitterparameter dagegen beginnt nach 24stündigem Erhitzen infolge der Ausscheidung zu wachsen. Die Temperatur, bei der dieses Anwachsen beginnt, stimmt mit der beginnenden Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit gut überein.

<sup>1)</sup> E. H. DIX u. H. H. RICHARDSON, Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 73 (1926), 560.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1935.

## Die Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen in einem Temperaturgefälle

Von G. TAMMANN und W. BOEHME

Mit 3 Figuren im Text

Die Änderungen der Eigenschaften, besonders der Härte bei der Aushärtung übersättigter Mischkristalle wird in der Regel in folgender Weise bestimmt. Die betreffenden übersättigten Mischkristalle werden auf eine bestimmte Temperatur gebracht und die Änderungen ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Hierzu wird für jede Temperatur eine besondere Probe des übersättigten Mischkristalles gebraucht. Um einen Überblick über die Härteabnahme mit wachsender Glühtemperatur infolge der Ausscheidung zu erhalten, kann man auch wie folgt verfahren. In einem Stäbchen der zu untersuchenden übersättigten Legierung wird für eine bestimmte Zeit ein passendes Temperaturgefälle erzeugt. Nach dem Erhitzen können auf verschiedenen Stellen des Stäbchens Kugleindrücke gemacht werden und nach geeignetem Ätzen die Ausscheidungen mikroskopisch verfolgt werden. Die Temperaturen dieser Stellen sind dem Temperaturgefälle des Stäbchens zu entnehmen, man erhält also in dieser Weise einen Überblick über die Härte und die Struktur in Abhängigkeit von einer Reihe kontinuierlich sich ändernden Temperaturen.

Zur Erzeugung des Temperaturgefälles diente die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung. Ein kleiner runder Cu-Block *A* (Durchmesser 25 mm, Länge 45 mm) wurde durch einen elektrischen Ofen auf 600° erhitzt. Am Cu-Block *A* wurde das eine Ende des zu untersuchenden Stabes *S* eingeschraubt, während das andere Ende an einem Cu-Block *B*, der sich in einem Wasserbade *W* befand, angeklemmt war.

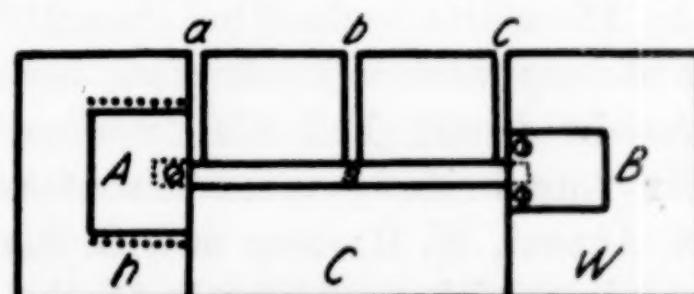


Fig. 1

Das zu untersuchende Stäbchen (100 mm lang, 3 mm dick und

5 mm breit) war von einem mit Magnesia gefüllten Tonzyylinder umgeben, wodurch ein nahezu lineares Temperaturgefälle im Stäbchen erzielt wurde. Die Temperatur des Stäbchens wurde an der Erhitzungsstelle ( $600^{\circ}$ ), in der Mitte und am gekühlten Ende mit einem Thermoelement ermittelt, welches durch die drei Öffnungen des Tonzyinders *a*, *b* und *c* an das Stäbchen *S* angepreßt werden konnte. In dieser Weise wurden zwei verschiedene Legierungen untersucht.

Eine Cu-Legierung mit 6,1% Ag wurde unter Wasserstoff erschmolzen, zu einem 3 mm dicken, 5 mm breiten und 100 mm langen Streifen ausgewalzt, 10 Stunden auf  $750^{\circ}$  erhitzt und auf  $20^{\circ}$  abgeschreckt.

Nachdem die eine Seite des Vierkantstäbchens poliert war, wurden auf ihr Kugleindrücke mit der Last von 40 kg (Kugeldurchmesser 2,5 mm) erzeugt. In Fig. 2 sind die Durchmesser der Kugleindrücke in Abhängigkeit von der Länge des Stäbchens und der Temperatur, die im Stäbchen an verschiedenen Stellen während 10 Stunden herrschte, wiedergegeben.

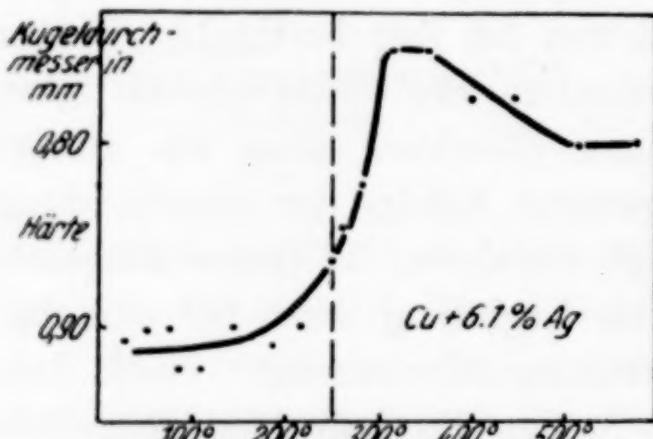


Fig. 2

Durch Ätzen mit konzentrierter Salzsäure werden die Stellen, an denen die Ausscheidung des silberreichen Mischkristalles stattgefunden hat,

dunkel gefärbt. Merkwürdigerweise tritt auch in demselben kupferreichen Kristallit die Ausscheidung nicht gleichmäßig ein, sondern nur in einzelnen Bezirken. Dieser Befund stimmt mit den Erfahrungen von H. BUMM<sup>1)</sup>, die er mit anderen Ätzmitteln machte, überein. Bei der röntgenographischen Untersuchung konnte er die Ag-Linien der Ausscheidung nicht nachweisen, dieselbe muß also sehr feinkörnig sein.

Die Härte beginnt bei etwa  $210^{\circ}$  anzusteigen und die erste Ausscheidung wird mikroskopisch bei etwa  $250^{\circ}$  sichtbar. Es scheint also in diesem Fall die Zunahme der Härtung mit dem Beginn der Ausscheidung zusammenzufallen, was mit den Angaben von N. AGEEW, M. HANSEN und G. SACHS<sup>2)</sup> übereinstimmt.

Im weichen Kupfer treten bei seiner Verformung in den Kristalliten geradlinige, schwach gewellte Gleitlinien auf. Solche Gleit-

<sup>1)</sup> H. BUMM, Metallwirtsch. 14 (1935), 429.

<sup>2)</sup> N. AGEEW, M. HANSEN u. G. SACHS, Z. Physik 66 (1930), 350.

linien entstehen auch in der Cu-Ag-Legierung gleich nach dem Abschrecken derselben und nach längeren Zeiten, sowie nach dem Erhitzen auf 300 und 500°. Die Gleitlinien gehen in einigen Kristalliten durch die ausgeschiedenen silberreichen Mischkristalle hindurch, was für eine gleiche Orientierung des Gitters der Ausscheidung und der des Grundmetalls spricht. In einigen Fällen enden sie kurz vor den ausgeschiedenen Teilchen.

Ferner wurde in einem Stäbchen aus einer Duraluminiumlegierung, das zuvor drei Stunden auf 500° erhitzt und auf 20° abgeschreckt war, ein Temperaturgefälle erzeugt. Das Stäbchen war 100 mm lang, 3 mm dick und 5 mm breit und bestand aus einer Duraluminiumlegierung (4% Cu, 0,5% Mg und 0,5% Si). Darauf wurden auf der polierten Seite des Vierkantstäbchens Kugleindrücke (Last 20 kg, Kugeldurchmesser 2,5 mm) erzeugt, die in Abhängigkeit von der Stäbchenlänge und der an verschiedenen Stellen während 3,5 Stunden im Stäbchen herrschenden Temperatur in Fig. 3 wiedergegeben sind.

Die ersten mikroskopisch sichtbaren Ausscheidungen waren nach dem Ätzen mit einer Lösung von 0,5% Flußsäure bei 700facher Vergrößerung an der auf 300° erhitzten Stelle zu erkennen. (Die Ausscheidungen sind selbst bei Anlaßtemperaturen über 400° während 3,5 Stunden von solcher Feinheit, daß über die Anzahl der ausgeschiedenen Teilchen keine sicheren Angaben gemacht werden können.)

Die Härte des von 500° abgeschreckten Stäbchens steigt durch das 3,5stündige Anlassen bei 40° erheblich an, um darauf bis 200° anzusteigen. Von 230° bis 500° nimmt die Härte erheblich ab und erreicht bei 500° den Wert der Härte, den das Stäbchen sofort nach dem Abschrecken von 500° hatte. Dieser Abfall der Härte ist durch das Anwachsen der hochdispersen Ausscheidungen bedingt, wobei die Ausscheidungen mikroskopisch sichtbar werden. Bei den Al-Cu-Legierungen laufen Härtung und Ausscheidung einander nicht parallel. v. GÖLER und G. SACHS<sup>1)</sup> konnten nachweisen, daß während

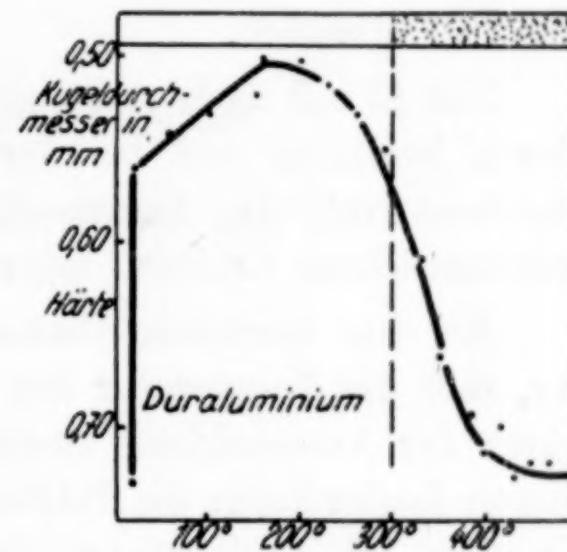


Fig. 3

<sup>1)</sup> v. GÖLER u. G. SACHS, Mitt. d. D. Materialprüfungsanstalten 1930, Heft 10, S. 33.

des Vergütungsvorganges bei  $20^\circ$  keine Röntgeninterferenzen der ausgeschiedenen Kristallart  $\text{Al}_2\text{Cu}$  auftreten. Erst nach 24stündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  konnte durch die Zunahme des Gitterparameters der Beginn der Ausscheidung erkannt werden.

Die Temperatur des Sichtbarwerdens der mikroskopischen Ausscheidungen fällt angenähert mit der Temperatur des Merklichwerdens der Körngrenzenverschiebung zusammen. Das gilt für Kupfer übersättigt mit Silber.

Beim Cu liegt der Beginn der Rekristallisation zwischen  $145$  und  $200^\circ$  und die Ausscheidung des silberreichen Mischkristalles wird bei  $210^\circ$  merklich.

Das Al soll nach v. GÖLER und G. SACHS<sup>1)</sup> bei  $200^\circ$  zu rekristallisieren beginnen und bei derselben Temperatur konnten DIX und RICHARDSON<sup>2)</sup> die Ausscheidungen im Al mit  $4\%$  Cu nach zweiwöchentlichem Erhitzen mikroskopisch nachweisen.

Bei den warmvergütbaren Legierungen, wie Cu übersättigt mit Ag, fällt die Temperatur des Beginns der Härtung mit der des Beginns der Ausscheidung zusammen. Man nimmt daher an, daß bei diesen Legierungen die Härtesteigerung durch die Ausscheidung bedingt ist. Dagegen wächst die Härte beim Al mit  $4\%$  Cu noch weit unterhalb der Temperatur des Beginns der Ausscheidung ( $150^\circ$ ) an, ermittelt durch die Zunahme des Gitterparameters.

Der Versuch ergab, daß die Geschwindigkeit der Härtesteigerung bei der Legierung Al mit  $4\%$  Cu bei  $0^\circ$  sechsmal kleiner war als bei  $+20^\circ$ , und daß sie bei  $-78^\circ$  unmerklich wurde. In vier Tagen war eine Zunahme der Härte bei  $-78^\circ$  nicht nachzuweisen.

Die Tatsache, daß der vorbereitende, die Härtesteigerung veranlassende Vorgang bei erheblich tieferer Temperatur sich vollziehen kann als die Ausscheidung oder das Kornwachstum, findet ihre Deutung in folgender Vorstellung.

Bei der Körngrenzenverschiebung (Rekristallisation) handelt es sich um den Übergang der Atome einer Netzebene in eine zu dieser anders orientierten Netzebene oder um den Übergang von Atomen aus einem in ein anderes Gitter. Um denselben Vorgang handelt es sich im wesentlichen beim isothermen Anwachsen der mikroskopisch sichtbar werdenden Ausscheidungen, worauf auch die Gleichheit der

<sup>1)</sup> v. GÖLER u. G. SACHS, Z. Metallk. 19 (1927), 90.

<sup>2)</sup> E. DIX u. H. RICHARDSON, Trans. Amer. Inst. Min. and Min. 73 (1926), 560.

Temperaturen<sup>1</sup> des Beginns der Korngrenzenverschiebung und die des Beginns der Ausscheidung hinweisen.

Dagegen vollzieht sich beim Duraluminium der härtesteigernde Vorgang durch Sammlung der Fremdatome auf gewissen Netzebenen in ein und demselben Gitter. Es ist wahrscheinlich, daß hierzu kleinere maximale Atomamplituden nötig sind als zum Übergang der Atome in ein anderes Gitter (Ausscheidung oder Rekristallisation), und da mit wachsender Temperatur die maximalen Amplituden wachsen, so wird der Vorgang der Rekristallisation erst bei höherer Temperatur eintreten als die Sammlung der Fremdatome, welche die Härtesteigerung bewirkt.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1935.

## Die Löslichkeit von Metallen in den Kristallen der Halogenide

Von G. TAMMANN

Mit einer Figur im Text

Erhitzt man NaCl im Na-Dampf und kühlt die Kristalle langsam ab, so werden sie blau, nach dem Abschrecken aber gelb. Die Kristalle enthalten überschüssiges Natrium, denn beim Auflösen in Wasser entwickeln sie Wasserstoff und ihre Lösung ist alkalisch. Analoge Erscheinungen wurden an anderen Natriumhalogeniden, ebenso an den Halogeniden des Kaliums beim Erhitzen in Kalium Dampf und beim Erhitzen von  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaJ}_2$  mit flüssigen Calcium beobachtet. Von P. POHL und seinen Mitarbeitern sind diese Erscheinungen genauer verfolgt worden.

Analoge Erscheinungen sind an Metallen beobachtet, welche zu ihrer Aushärtung durch eine bestimmte Wärmebehandlung führten. Im folgenden sollen die an den Salzen und Metallen beobachteten Erscheinungen miteinander verglichen werden.

1. Die Löslichkeitskurven der Metalle in ihren Halogenidkristallen sind ihrer Form nach analog den Löslichkeitskurven von Fremdmetallen in festen anderen Metallen.

2. Diese Analogie erstreckt sich auf die Herstellung übersättigter Mischkristalle und auf ihre Entmischung.

3. Für die Einstellung der betreffenden Gleichgewichte ist die Temperatur des Beginns der inneren Diffusion, des Platzwechsels, maßgebend.

1. Die Löslichkeit eines Fremdstoffes in einem Metall in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  wird durch eine Gleichung der Form:

$$\log x = - \frac{a}{T} + b$$

wiedergegeben<sup>1)</sup>. Für jeden Aggregatzustand des sich lösenden Stoffes ändern sich die Konstanten der Gleichung. Beim Schmelzpunkt des sich lösenden Stoffes schneiden sich die beiden Geraden,

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. W. OELSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 282.

welche die Abhängigkeit des  $\log x$  von  $1/T$  wiedergegeben. Wie aus der Ableitung der Gleichung hervorgeht, darf die Zusammensetzung der Phase, mit welcher der Kristall im Gleichgewicht ist, mit der Temperatur sich nicht oder nur wenig ändern.

Die Löslichkeit von flüssigem Natrium in NaCl-Kristallen und die von flüssigem Calcium in  $\text{CaF}_2$ -Kristallen ändert sich mit der Temperatur nach jener Gleichung. Trägt man den  $\log x$  in Abhängigkeit von  $1/T$  auf, so wächst mit abnehmenden Werten von  $1/T$   $\log x$  linear an<sup>1)</sup>. Für die Löslichkeit von flüssigem Ca (Schmelzpunkt 808°) in Flußspat ergibt sich aus den Angaben der zitierten Forscher die Gleichung:

$$\log x = -\frac{7700}{T} + 27,0$$

und für die des flüssigen Na (Schmelzpunkt 97,7°) in Steinsalz:

$$\log x = -\frac{5000}{T} + 23,15,$$

wo  $x$  die Zahl der Fremdatome in einem Kubikzentimeter angibt.

Die Löslichkeit des Na in NaCl beträgt bei 800°, dem Schmelzpunkt der NaCl, 0,005 Gew.-%, bei 20° nur  $10^{-16}$  Gew.-%; die Konzentration des Na im Dampf über flüssigem Natrium ist bei derselben Temperatur gleich der Konzentration des im NaCl-Kristall gelösten Natriums. Die Sättigungskonzentration des Calciums im Flußspat ist bei 20° nur  $10^{-20}$  Gew.-%, aber bei 1400° dem Schmelzpunkt des Flußspats, 34 Gew.-%. Auch beim  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaJ}_2$  fanden L. WÖHLER und G. RODEWALD in der Nähe ihrer Schmelzpunkte große Löslichkeiten des Calciums<sup>2)</sup>.

2. Durch Abschrecken metallischer Mischkristalle, gesättigt bei höheren Temperaturen, erhält man übersättigte Mischkristalle, deren Härte und Zugfestigkeit mit der Zeit zunimmt; die Geschwindigkeit dieser Zunahme nimmt mit der Temperatur zu. Bei höheren Temperaturen nimmt die Härte ab und Ausscheidungen des Fremdmetalls werden röntgenographisch und mikroskopisch sichtbar.

Bei den Salzkristallen ist bisher nach einem zeitlichen Anwachsen der Festigkeitseigenschaften nicht gesucht worden, aber durch die Ausscheidung des gelösten Metalls ändert sich die Farbe. Auf Grund ihrer Änderung kann die Temperatur des Beginns der Ausscheidung bestimmt werden.

<sup>1)</sup> E. MOLLWO, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. N. F. 1 (1934), 72.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER u. G. RODEWALD, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 54.

Die Änderung der Löslichkeit beschreibt schematisch für Salzmischkristalle die Fig. 1. Die Kurve  $a\ b$  ist die Löslichkeitskurve des flüssigen Natriums in NaCl-Kristallen. Schreckt man die mit Natrium gesättigten NaCl-Kristalle von der Temperatur  $t_a$  auf 20°C ab, so erhält man durch den Überschuß an Natrium gelb gefärbte Kristalle; erhitzt man diese wieder, so werden sie in dem engen Temperaturintervall  $t_d$  bis  $t_e$  durch Ausscheidung von Natrium blau. Nach dem Abschrecken von  $t_e$  enthalten die NaCl-Kristalle viele Na-Teilchen, welche im Ultramikroskop sichtbar sind (H. SIEDENTOPF).

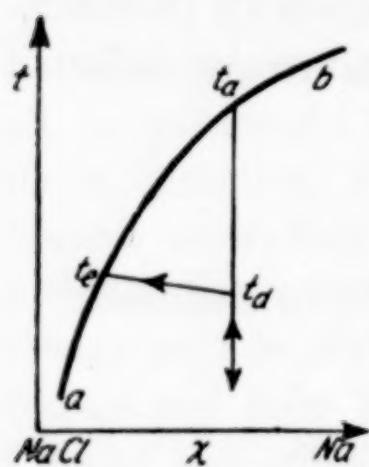


Fig. 1

Beim Erhitzen von  $t_e$  bis  $t_a$  und darauffolgendem Abschrecken erhält man wieder die gelben ultramikroskopisch leeren Kristalle. In diesen ist das Natrium atomar gelöst und scheidet sich wegen des Fehlens der inneren Diffusion nicht aus; erhitzt man aber die Kristalle bis zur Temperatur  $t_d$ , so beginnt die innere Diffusion, der Platzwechsel der Natriumatome, merklich zu werden, und diese sammeln sich zu Natriumkügelchen, bis sich bei  $t_e$  die in den

Kristallen vorhandene Natriummenge, überschüssig über die Gleichgewichtskonzentration  $t_e$  ausgeschieden hat. Je langsamer man erhitzt, um so geringer wird der Unterschied der Temperaturen  $t_e$  und  $t_d$ .

Ganz analoge Erscheinungen werden bei metallischen Mischkristallen beobachtet, wenn das eine Metall das andere wenig löst, z. B. beim Kupfer, welches etwas Silber löst.

Die Temperaturen  $t_d$  des Beginns der Ausscheidung, bei denen die Farbänderung eintritt, hat E. MOLLWO<sup>1)</sup> bestimmt. Wenn die Ausscheidung durch den Beginn des Platzwechsels bedingt wird, so sollten die Temperaturen verschiedener Ausscheidungen aus demselben Kristall zusammenfallen. Diese Forderung kann an den Alkalihalogenidkristallen geprüft werden. Die Natrium- und Kaliumhalogenide kristallisieren aus ihren Schmelzen in lückenlosen Mischkristallen; bei langsamer Abkühlung werden die klaren Kristalle trübe infolge von Entmischung und beim Wiedererhitzen werden sie wieder klar, bei einer Temperatur, welche nur wenige Grade über der Temperatur des Trübwerdens liegt<sup>2)</sup>. Die Temperaturen des

<sup>1)</sup> E. MOLLWO, Z. Physik 85 (1933), 56.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. A. RUPPELT, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 87  
Tabelle 13.

Trübewerden für Mischkristalle, welche nur 1—3% des Fremdsalzes enthalten, sind in der Spalte  $t_1$  der folgenden Tabelle angegeben, und in der Spalte  $t_2$  die Temperaturen der Ausscheidung von Natrium bzw. Kalium aus den betreffenden Halogenidkristallen. Man sieht, daß die Ausscheidungstemperaturen aus demselben Grundkristall für beide Vorgänge gut übereinstimmen.

	NaCl	KCl	KBr	KJ
Schmelzpunkte	800°	768	728	680
$t_1$	270	~ 200	125	120
$t_2$	270	185	145	120

Die Frage, ob bei den an Metallen übersättigten Halogenidkristallen bei Temperaturen unterhalb des Beginns der Ausscheidung auch mit der Zeit eine Härtesteigerung wie bei den übersättigten Metallkristallen eintritt, kann leider an den Steinsalz- und Flußspatkristallen nicht entschieden werden. Abgesehen von ihrer Spaltbarkeit, welche die Härtebestimmung sehr erschwert, liegen betreffs der Metallöslichkeit folgende Verhältnisse vor: NaCl löst bei 800°C nur 0,005 Gew.-% Natrium, viel zu wenig, um einen Verfestigungseffekt erwarten zu dürfen. Flußspat löst hinreichend Calcium, aber bei 440°C geht die Ausscheidung schon in einigen Sekunden vor sich; daher würde bei der Härtebestimmung, die man wohl wegen der Sprödigkeit des Flußspats bei 300° vornehmen müßte, schon Ausscheidung auftreten.

Cadmiumchlorid löst bei seinem Schmelzpunkt etwa 3% Cadmium und Cadmiumjodid etwa 1% Cadmium. Härtebestimmungen durch Kugeleindrücke lassen sich leider an den erstarrten Salzschmelzen nicht ausführen, da die Kugeleindrücke (Kugeldurchmesser 2,5 mm) bei derselben Last von 0,3—1,2 mm Durchmesser schwankten, als Folge der lockeren, grobkristallinen Struktur.

Man hat vermutet, daß die Härtesteigerung in metallischen Mischkristallen, bei denen die Härtesteigerung bei erheblich tieferen Temperaturen eintritt als die Ausscheidung, wie bei dem Duraluminium, auf einer Sammlung der überschüssigen Fremdatome auf Gitternetzebenen beruht, welche mit den Gleitebenen zusammenfallen. Durch Erhöhung der Zahl der Fremdatome auf den Gleitebenen könnte die Reibung beim Gleiten auf diesen Ebenen erhöht werden und dadurch die Steigerung der Härte bedingt sein.

Da die metallischen Mischkristalle undurchsichtig sind, kann diese Vermutung nicht geprüft werden. Aber bei den durchsichtigen Steinsalzkristallen zeigt ein Bild H. SIEDENTOPF's<sup>1)</sup>, daß die Natriumteilchen nach ihrer Ausscheidung sich hauptsächlich auf den Dodekaederebenen, den Gleitebenen des Steinsalzes, befinden. Auf anderen Bildern H. SIEDENTOPF's ist allerdings die Anordnung der Natriumteilchen, sichtbar im Ultramikroskop, eine recht regellose. Die Unterschiede könnten vielleicht auf eine verschiedene Wärmebehandlung der Steinsalzkristalle mit überschüssigem Natrium zurückgeführt werden, da zur geregelten Ausscheidung eine längere Zeit nötig ist als zur ungeregelten.

<sup>1)</sup> H. SIEDENTOPF, Phys. Ztschr. 6 (1900), 855; Z. Elektrochem. 12 (1906), 635.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1935.